Untersuchung der Chemisorption von Sauerstoff und der Desorptionskinetik von Indium an Wolfram in Abhängigkeit vom Sauerstoffbedeckungsgrad

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

Heinz-Werner Waßmuth
aus Kassel

Marburg 1969

Fotodruck: Erich Mauersberger, Marburg

Untersuchung der Chemisorption von Sauerstoff und der Desorptionskinetik von Indium an Wolfram in Abhängigkeit vom Sauerstoffbedeckungsgrad

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

Heinz-Werner Waßmuth
aus Kassel

Marburg 1969

Fotodruck: Erich Mauersberger, Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Philipps-Universität Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am: 29. 11. 1969
Tag der mündlichen Prüfung: 17. 12. 1969
Berichterstatter: Prof. Dr. W. Walcher
Mitberichterstatter: Dozent Dr. U. Gradmann

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Beschreibung der Meßanordnung	4
	2.1 Anforderungen an die Meßanordnung	4
	2.2 Vakuum	5
	2.3 Verdampfungsöfen und Pulsanordnung	7
	2.4 Ionenquelle und Ionisator	9
	2.5 Gaseinlaß-System	1o
3.	Die Oberflächenionisation als Methode zur Untersuchung der Adsorption an Metalloberflächen	11
	3.1 Oberflächenionisation und Langmuir-Gleichung	11
	3.2 Bestimmung der Austrittsarbeit aus dem Ionisierungsgrad $\alpha(T)$	14
	3.3 Direkte Bestimmung von Austrittsarbeitsänderungen mit einer Kontaktspannungs-Kompensationsmethode	17
	3.3.1 Beschreibung der Methode	18
	3.3.2 Apparative Einzelheiten und Ergebnisse	21
	3.3.3 Reduktion der Transmission durch die U_K-Meßanordnung	25
4.	Die Chemisorption von Sauerstoff an Wolfram	27
	4.1 Theoretische Betrachtungen	27
	4.1.1 Die Adsorptionsrate	27
	4.1.2 Die Desorptionsrate	34
	4.2 Der Haftkoeffizient und seine Abhängigkeit von der Bedeckung	36
	4.2.1 Diskussion der Literaturangaben zu H_o und c_M	36
	4.2.1.1 H_o-Literaturwerte	36
	4.2.1.2 c_M-Literaturwerte	38
	4.2.2 Experimentelle Bestimmung der Bedeckungsabhängigkeit des Haftkoeffizienten	39
	4.2.2.1 Meßprinzip und Ergebnisse anderer Autoren	39
	4.2.2.2 Ergebnisse eigener Messungen	43

Seite

4.3 Untersuchung der Chemisorption von Sauerstoff an Wolfram mit Hilfe der Oberflächenionisation von Indium; Desorptionsenergie als Funktion der Bedeckung 49

4.3.1 Sauerstoffbedeckung $\Theta(T, p_{O_2})$ im Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption 49

4.3.1.1 Experimentelle Ergebnisse 49

4.3.1.2 Anwendung des Modelles einer Mehrzentrenadsorption auf unsere Ergebnisse 54

4.3.1.2.1 Überlagerung von Langmuir-Isothermen 55

4.3.1.2.2 Überlagerung von Isothermen gemäß Gl. (4.35) nach unseren Ergebnissen aus Abschnitt 4.2.2.2 59

4.3.2 Zeitliche Einstellung der Sauerstoffoberflächenkonzentration 6o

4.3.2.1 $\Delta\Phi(t)$-Ergebnisse bei nicht vernachlässigbarer Desorption: Die Temperaturunabhängigkeit des Haftkoeffizienten 6o

4.3.2.2 Ergebnisse bei vernachlässigbarer Desorption: $\Delta\Phi(\Theta)$ und $\mu(\Theta)$ 65

4.3.3 Desorptionsenergie und Verweilzeit als Funktionen der Bedeckung 7o

4.3.3.1 Eigene Ergebnisse 7o

4.3.3.2 Vergleich mit experimentellen Ergebnissen anderer Autoren und Werten aus theoretisch-empirischen Modellen 74

5. Die Kinetik der Oberflächenionisation von Indium an Wolfram in Abhängigkeit von der Sauerstoffbedeckung der Oberfläche 79

5.1 Einführung 79

5.2 Theoretische Betrachtungen 82

5.2.1 Die Frenkel-Gleichung und ihre Konstanten 82

5.2.2 Modelle für die Adsorption von Metallatomen auf Metalloberflächen 84

5.2.2.1 Unterscheidbare Adatome und Adionen 85

5.2.2.2 Ununterscheidbare Adteilchen 89

5.2.2.3 Experimentelle Entscheidung zwischen beiden Modellen 91

Seite

5.3 Meßmethoden zur Bestimmung der Verweilzeit metallischer Adteilchen 92
5.3.1 Registrierung des gepulsten Ionenstromsignales mit einem Schreiber oder Oszillographen 92
5.3.2 Phasenmessungen mit einem Lock-in-Verstärker 95
5.4 Meßergebnisse und Diskussion 1oo
5.4.1 Verweilzeit und Desorptionsenergien als Funktionen der Sauerstoffbedeckung 1oo
5.4.1.1 Vorbemerkungen und experimentelle Einzelheiten 1oo
5.4.1.2 Meßergebnisse bei kleinen In-Oberflächenkonzentrationen 1o3
5.4.1.3 Die Konstanten der Frenkel-Gleichung als Funktionen der Sauerstoffbedeckung 1o5
5.4.1.4 Meßergebnisse bei höheren In-Oberflächenkonzentrationen 11o
5.4.2 Diskussion 118
5.4.2.1 Vergleich unseres $Q_a(o)$-Wertes mit Werten aus theoretisch-empirischen Modellen 118
5.4.2.2 Praeexponentieller Faktor τ_o und Kompensationseffekt 121

6. Zusammenfassung 13o

7. Anhänge (A1, A2, A3) 134
A1. Zur Bestimmung des Sauerstoffdruckes mit einer Alpert-Röhre 134
A1.1 Gaskalibrierungsfaktor und chemische Reaktionen an der glühenden Wolfram-Kathode 134
A1.2 CO- und CO_2-Bildung 136
A1.3 W-Oxyd-Bildung 139
A1.4 Erzeugung von atomarem Sauerstoff durch Dissoziation von O_2 142
A1.5 Bestimmung des Saugvermögens S_p der Diffusionspumpen 145
A1.6 Bestimmung der auf O_2 bezogenen Saugvermögen S_K der Elektronenkanone und S_R der Alpert-Röhre 147

Seite

A1.7 Druckanzeige der Alpert-Röhre und Sauerstoffpartialdruck 149

A2. Korrekturen an der Langmuir-Gleichung 153

A2.1 Berücksichtigung von Reflexionen an der Ionisatoroberfläche 153

A2.2 Polykristalline Oberfläche und effektive Austrittsarbeit 155

A2.3 Berücksichtigung angeregter Zustände von Atom und Ion 159

A3. Teilchenstromdichte des gepulsten Atomstrahles am Ionisator als Funktion der Zeit bei Berücksichtigung der Laufzeitunterschiede der Atome 161

8. Literaturverzeichnis 166

1. Einleitung

In der vorliegenden Arbeit wird über Untersuchungen der Chemisorption von Sauerstoff an Wolfram und der Desorptionskinetik von Indiumatomen und -ionen in Abhängigkeit von der Sauerstoffbedeckung der Wolframoberfläche berichtet.

Die Chemisorption von Sauerstoff an Wolfram ist ein recht komplexes Phänomen, das bereits von vielen Autoren mit verschiedenartigen Meßmethoden untersucht wurde [1]. Die dabei erzielten Resultate sind jedoch noch lückenhaft und weichen z.T. recht erheblich voneinander ab; als Beispiele seien die Abhängigkeit des Haftkoeffizienten (vergl. Abschn. 4.2) und die der Desorptionsenergie (vergl. Abschn. 4.3) von der Bedeckung genannt. Als gesichert gilt inzwischen, daß die Chemisorption der auftreffenden O_2-Moleküle unter Dissoziation erfolgt und der atomar adsorbierte Sauerstoff auch in atomarer Form desorbiert [2].

Eine geeignete Methode zum Studium der Adsorption von Gasen an Metallen stellt die Oberflächenionisation dar (vergl. z.B. [15]): Trifft ein Atomstrahl eines "Probemetalles" (Ionisand) auf die Metalloberfläche (Ionisator), dann läßt sich aus der Veränderung des Ionisierungsgrades während der Adsorption von Gasen die Änderung der Austrittsarbeit $\Delta\Phi$ der Metalloberfläche bestimmen; aus $\Delta\Phi$ kann man wiederum Rückschlüsse auf die Adschicht ziehen. Der Atomstrahl des Probemetalles stellt jedoch nur dann eine geeignete Sonde dar, wenn durch ihn die Gasadsorption nicht merklich gestört wird.

In der vorliegenden Arbeit wird die Chemisorption von Sauerstoff an polykristallinem Wolfram bei Sauerstoffpartialdrücken zwischen einigen 10^{-10} Torr und ca. 10^{-6} Torr im Temperaturintervall zwischen 1000 °K und 2800 °K mit Hilfe der Oberflächenionisation von Indium untersucht; diese Messungen werden ergänzt durch die Bestimmung der Bedeckungsabhängigkeit des Haftkoeffizienten. Aus den stationären Werten der durch Adsorption von Sauerstoff hervor-

1) Siehe dazu die ausführliche Zusammenstellung bei Mc. Caroll [1].

2) Vergl. z.B.: [1] ... [10]; molekulare Desorption wird dagegen angenommen z.B. von: [11] ... [14].

gerufenen Austrittsarbeitserhöhung $\Delta\Phi$ der Wolframoberfläche läßt sich bei bekanntem Zusammenhang zwischen $\Delta\Phi$ und dem Bedeckungsgrad θ und bekannter θ-Abhängigkeit des Haftkoeffizienten die Verweilzeit τ der adsorbierten Sauerstoffatome berechnen. Aus ihrer Temperaturabhängigkeit bestimmen wir die Desorptionsenergie Q der Sauerstoffatome und ihre Abhängigkeit von θ .

Pulst man den auf den Ionisator gerichteten In-Atomstrahl, dann eröffnet sich gleichzeitig die Möglichkeit, die Desorptionskinetik der Indiumatome und -ionen in Abhängigkeit von der Sauerstoffvorbelegung der Wolframoberfläche zu untersuchen. Direkte, mit Hilfe der Atomstrahl-Pulsmethode gewonnene Messungen der Verweilzeit metallischer Adteilchen an Metalloberflächen liegen bisher nur von den leicht zu ionisierenden Alkalien vor [16] ... [26] ; die einzige, uns bekannte Ausnahme stellen die Ergebnisse von Shelton und Cho [27] dar. Mit Hilfe anderer, mehr indirekter Untersuchungsmethoden (feldionenmikroskopische Untersuchungen [28] ... [35] , Tracer-Methoden [36] ... [38] , Kontaktspannungsmessungen [39] ...[43]) wurden daneben etwa in den letzten 1o Jahren die Adenergien der Erdalkalien und einiger anderer Metalle (Cu, Au, Hg) an Wolfram bestimmt.

Verweilzeitmessungen metallischer Adteilchen können durch adsorbierte Fremdschichten stark beeinflußt werden (vergl.[19], [21], [22] und [26]); Meßergebnisse liegen darüber bisher jedoch nur für die beiden Grenzzustände reiner und vollständig mit Restgas bedeckter Oberfläche vor. Die Untersuchungen, über die im Abschnitt 5 dieser Arbeit berichtet wird, stellen die ersten Messungen dar, in denen der Einfluß einer definierten Fremdbedeckung (bei uns: Sauerstoff) einer Metalloberfläche auf die Verweilzeit metallischer Adteilchen (bei uns: Indium) systematisch untersucht wurde. Die Experimente wurden über ein Temperaturintervall von mehr als 1ooo Grad (9oo ^{o}K... 2ooo ^{o}K) durchgeführt, wobei ca. 9 Zehnerpotenzen der Verweilzeit meßtechnisch erfaßt werden konnten. Aus der Temperaturabhängigkeit der Verweilzeit und der Kenntnis der gleichzeitig gemessenen Austrittsarbeitsänderung $\Delta\Phi$ der Oberfläche konnten die Desorptionsenergien der Indiumatome und -ionen als Funktionen des Sauerstoffbedeckungsgrades der Wolframoberfläche bestimmt werden.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in folgende Abschnitte: Nach der Beschreibung der Meßanordnung im Abschnitt 2 wird im Abschnitt 3 die Oberflächenionisation als Methode zum Studium der Adsorption auf Metallen diskutiert; dabei werden insbesondere zwei Verfahren zur Messung der Änderung der Austrittsarbeit $\Delta\Phi$ beschrieben. Der Abschnitt 4 stellt den ersten Hauptteil der Arbeit dar und beschäftigt sich mit der Chemisorption von Sauerstoff an Wolfram. Im Abschnitt 5 (zweiter Hauptteil) berichten wir über die Desorptionskinetik von Indium an Wolfram und ihre Abhängigkeit von der Sauerstoffvorbelegung der Oberfläche.

Für alle unsere Messungen ist der Sauerstoffpartialdruck ein entscheidender Parameter. Seine Bestimmung mit einer Alpert-Röhre kann infolge chemischer Reaktionen des Sauerstoffes mit der Röhrenkathode u. U. mit großen Fehlern behaftet sein. Im Anhang 1 werden diese Fragen ausführlich diskutiert und die bei unserer Meßanordnung auftretenden Fehler experimentell ermittelt. Die Anhänge 2 und 3 beschäftigen sich schließlich mit speziellen Problemen der Abschnitte 3 bzw. 5.

2 Beschreibung der Meßanordnung

2.1 Anforderungen an die Meßanordnung

Zunächst wollen wir diskutieren, welche grundsätzlichen Anforderungen für die im Abschnitt 1 skizzierten Untersuchungen an die Apparatur zu stellen sind:

1) Eine Metalloberfläche sei von einem Gas vom Druck p umgeben. Die auf sie treffende Gasteilchenstromdichte j ist gegeben durch:

$$j = n\bar{v}/4 = p / \sqrt{2\pi mkT} \qquad (2.1)$$

Dabei sind n die Teilchenzahldichte, $\bar{v}$ die mittlere Geschwindigkeit, m die Masse und T die Temperatur der Gasteilchen. Für Sauerstoff erhalten wir aus (2.1) bei 3oo °K:

$$j_{O_2} / cm^2 s = 3{,}6 \cdot 1o^{2o} \cdot p_{O_2}/Torr \qquad (2.1a)$$

Nach Abschnitt 4.2.2 können auf einer Wolframoberfläche maximal ca. $1o^{15}$ Sauerstoffatome pro cm^2 adsorbiert werden. Wenn alle auftreffenden O_2-Moleküle dissoziieren und unabhängig von der Bedeckung haften bleiben, dann sind also bei einem Druck von $1o^{-6}$ Torr bereits nach gut 1 s alle Adsorptionsplätze einer anfangs reinen W-Oberfläche besetzt. Will man die zeitliche Einstellung der Oberflächenkonzentration messend verfolgen, dann muß man bei wesentlich niedrigeren Drücken arbeiten. Bei einem Druck von z.B. $1o^{-9}$ Torr beträgt die für die Messung zur Verfügung stehende Zeit nach obiger Abschätzung bereits mehr als 2o Minuten. Mit einer für diese Untersuchungen eingesetzten Apparatur sollten sich nach Möglichkeit also Drücke $< 1o^{-9}$ Torr erreichen lassen.

2) Für das Studium der Chemisorption von Sauerstoff an Wolfram dient ein "Probemetall" (Ionisand; bei uns: Indium) als Sonde zum Abtasten der Sauerstoffbedeckung der Oberfläche. Wie im Abschnitt 3 gezeigt wird, sind dazu jedoch nur solche Elemente geeignet, deren Ionisierungsenergie mindestens 1 eV größer als die Austrittsarbeit des Wolframs ist. Da nun der bei der Oberflächenionisation eines solchen Elementes erzeugte relativ kleine Ionenstrom durch die Ionenströme der als unvermeidbare Verunreinigungen stets vorhandenen Alkalien überlagert wird, ist es zweckmäßig, zur Trennung der Ionen ein Massenspektrometer zu benutzen. Damit

wird es außerdem möglich, eventuell auftretende chemische Oberflächenreaktionen zwischen den Atomen des Probemetalles und den adsorbierten Gasteilchen zu untersuchen [44], [45], [46].

3) Zum Studium der Desorptionskinetik des Ionisanden arbeitet man nach Abschnitt 5 am besten mit einem gepulsten Atomstrahl. Die Apparatur muß also zwischen dem Verdampfungsofen für das Probemetall und der ionisierenden W-Oberfläche eine Pulsanordnung besitzen, mit der sich der Atomstrahl bei in möglichst weiten Grenzen variierbarer Frequenz periodisch unterbrechen läßt.

2.2 Vakuum

Für unsere Messungen benutzten wir ein einfach fokussierendes Massenspektrometer mit einem magnetischen Sektorfeld von 60° (Nier-Typ [47]). Es wurde von uns konstruiert und in der Werkstatt unseres Institutes aus Edelstahl angefertigt. Alle Flansche sind mit Feingolddrahtringen gedichtet. Das gesamte Massenspektrometer, das aus den drei Baueinheiten Ionenquelle, Ofen und Trennrohr mit Auffänger besteht, ist bis 450 °C ausheizbar.

Die Vakuumanlage der Apparatur ist in der rechten Hälfte der Figur 2.1 schematisch dargestellt. Die Vakuumkammern der drei Baueinheiten, die durch enge Spalte miteinander verbunden sind, werden von den Hg-Diffusionspumpen $P_1 \ldots P_3$ (Edwards, 2M3B) mit einem Saugvermögen von je 75 l/s evakuiert. Zwischen jede Pumpe und dem zugehörigen Rezipienten befinden sich zwei Kühlfallen (Edwards, NTM 2A bzw. Eigenbau), eine Dampfsperre (Edwards Baffle CB-02) und ein ausheizbares Metallventil ($V_1 \ldots V_3$; Edwards V6). Um die Vorvakuumbeständigkeit der Diffusionspumpen $P_1 \ldots P_3$ zu erhöhen, sind diese über die gemeinsame Zwischenvakuumleitung (Leybold, Hg 3) an das Vorvakuumpuffergefäß I angeschlossen. An diesem befindet sich ein mit einem Schaltkontakt versehenes U-Rohr-Manometer und ein elektromagnetisches Sicherheitsventil. Über eine von dem Schaltkontakt ausgelöste Automatik (Eigenbau) wird die rotierende Vorpumpe (Leybold, D2) bei Bedarf für einige Minuten eingeschaltet. Alle Kühlfallen sind mit Nachfülleinrichtungen für flüssigen Stickstoff ausgerüstet, mit denen sich der N_2-Pegel auf ca. 1 Stunden

läßt. Zum Ausheizen des Massenspektrometers dient ein doppelwandiger Kasten mit mehreren Heizelementen; über Kontaktthermometer und Schaltrelais wird die eingestellte Ausheiztemperatur konstant gehalten. Durch weitgehende Automatisierung ist ein Dauerbetrieb der Vakuumanlage über mehrere Wochen möglich.

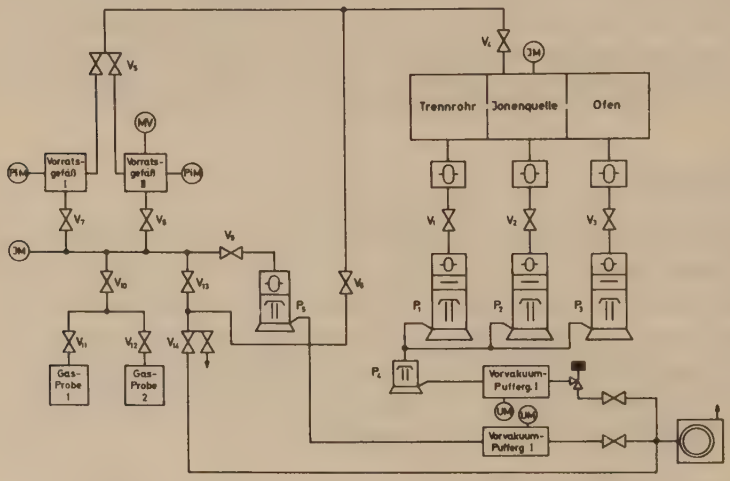


Fig. 2.1: rechte Hälfte: Vakuumanlage des Massenspektrometers $P_1 \ldots P_4$ = Hg-Diffusionspumpen; $V_1 \ldots V_4$ = ausheizbare Federbalgventile; IM = Alpert-Röhre

linke Hälfte: Gaseinlaßsystem V_5 = Atlas-Doppeldüsenventil; $V_6 \ldots V_{14}$ = Atlas-Ventile NW8; PiM = Pirani-Wärmeleitmanometer; MV = Membranmanometer

Der Druck in der Ionenquelle des Massenspektrometers wird mit einer Alpert-Röhre (Edwards, IG-3G) gemessen. Um Fehler zu vermeiden, die durch einen zu kleinen Leitwert zwischen Rezipienten und Röhre auftreten können, wurde ihr Glaskolben bis auf den Sockel abgesprengt und die Röhre als Tauchsystem eingebaut. Über die Berücksichtigung der Fehler, die bei der Sauerstoffpartialdruckmessung mit einer Alpert-Röhre auftreten können, wird im Anhang 1 ausführlich berichtet.

Bei ausgeheizter Apparatur erreichten wir einen Restgasdruck von einigen 10^{-10} Torr.

2.3 Verdampfungsöfen und Pulsanordnung

In Fig. 2.2 sind die von uns benutzte Thermionenquelle und die Verdampfungsöfen mit den Pulsanordnungen im Horizontalschnitt dargestellt. Für die meisten Experimente wurde der aus zwei getrennt heizbaren, aus Edelstahl gefertigten Kammern K_1 und K_2 bestehende Ofen im oberen Teil der Abbildung eingesetzt. Das Probemetall (Indium) befindet sich in der Kammer K_1, die über einen Kanal mit K_2 verbunden ist. Die Heizelemente H_1 und H_2 bestehen aus Wolframdrahtspiralen, die über Sinterkorundstäbe gewickelt sind; beide Heizelemente sind von je drei Strahlungsabschirmzylindern aus Tantalblech umgeben. Über an K_1 und K_2 angebrachte Eisen-Konstantan-Thermoelemente wird die zeitliche Konstanz der Kammertemperaturen kontrolliert. Die gesamte Doppelkammer-Ofenanordnung kann mit einer über einen Federbalg nach außen geführten Justiervorrichtung während des Betriebes um eine senkrecht auf der Zeichenebene der Fig. 2.2 stehende Achse gedreht werden.

Der aus der Austrittsöffnung Ö von K_2 gelangende In-Atomstrahl passiert zunächst den Spalt S_1, der die Vakuumkammern des Ofens und der Ionenquelle miteinander verbindet, und gelangt dann zu einer Pulsanordnung: Zwischen den Blenden B_1 und B_2 befindet sich eine rotierende Sektorscheibe R (Rotor) aus Magnetoflex. Ihr Antrieb erfolgt durch ein System von 6 Spulen, die außerhalb der Vakuumkammer um das V2A-Rohr herum montiert sind. Sie werden von einem sinusförmigen, von Spule zu Spule um jeweils 60° phasenverschobenen Wechselstrom einstellbarer Frequenz durchflossen, der von einem Drehstromgenerator (Eigenbau) erzeugt wird. Mit dieser Anordnung läßt sich der In-Atomstrahl, bevor er auf die Wolframoberfläche trifft, mit Frequenzen bis zu 4 kHz (vergl. Abschnitt 5.3) periodisch unterbrechen. Die Lichtquelle L dient zur Erzeugung eines Referenzsignales (vergl. Abschnitt 5.3.2). Der synchron mit dem Atomstrahl durch den Rotor R gepulste Lichtstrahl gelangt über den Kanal Ka, zwei Metallspiegel S und ein Fenster auf ein außerhalb der Vakuumkammer befindliches Fotoelement.

Rechts unten in Fig. 2.2 befindet sich in der Vakuumkammer der Ionenquelle ein zweiter Verdampfungsofen, der ebenfalls mit einer Pulsanordnung ausgerüstet ist. Er wurde nur bei Vorversuchen eingesetzt. Grundsätzlich ist mit dieser Apparatur auch ein Zweistrahlbetrieb möglich.

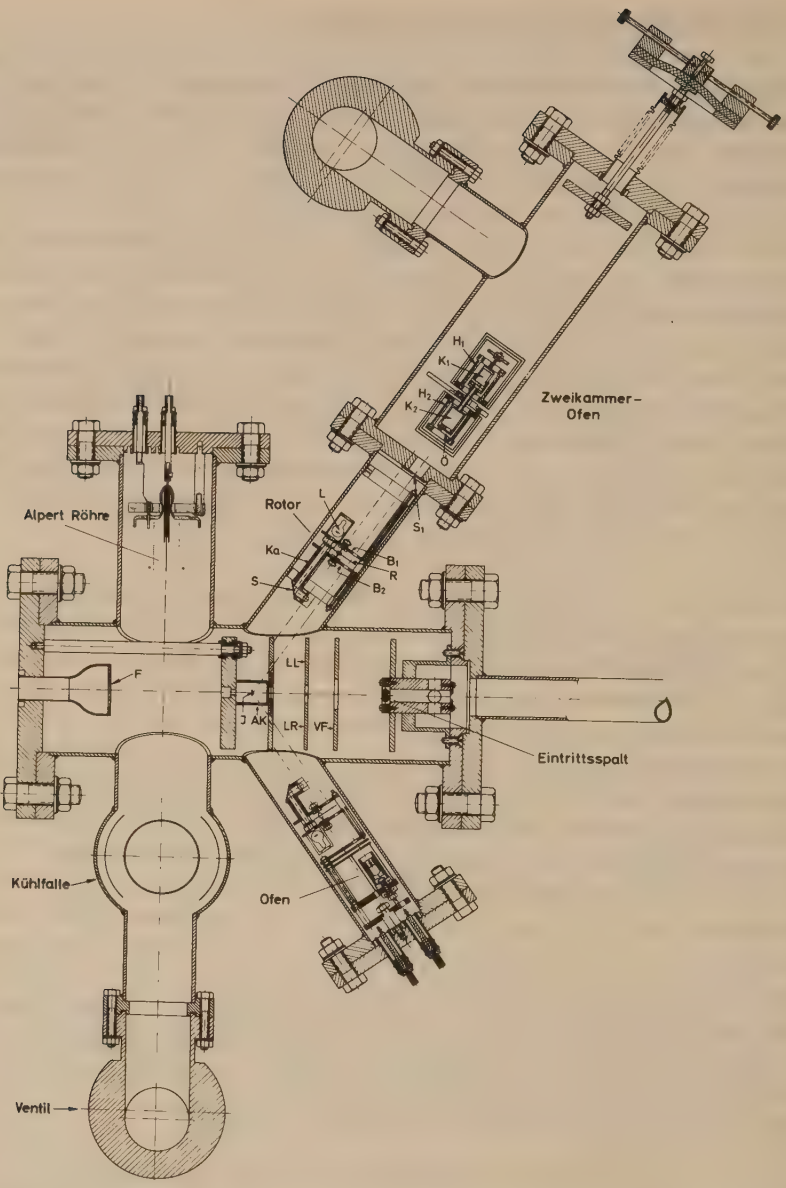


Fig. 2.2: Thermionenquelle des Massenspektrometers mit Verdampfungsöfen, Pulsanordnung (Rotor) und Alpert-Röhre im Horizontalschnitt. Die Symbole sind im Text erläutert.

2.4 Ionenquelle und Ionisator

Nach Passieren der Pulsanordnung treffen die Indiumatome in der Ionenquelle des Massenspektrometers auf den Ionisator I. Er besteht aus einem polykristallinen Wolframband von 32 x o,7 x o,o25 mm^3 (Herstellerfirma: Metallwerke Plansee), dessen Längsachse senkrecht auf der Zeichenebene steht. Um Änderungen der Geometrie zu verhindern, die beim Heizen des Wolframbandes durch Verwerfungen infolge thermischer Ausdehnung und Rekristallisation auftreten können, ist das Band in einer aus zwei V2A-Bügeln bestehenden Spannvorrichtung befestigt.

Der Ionisator I ist vom Anodenkasten AK umgeben, auf dessen Bedeutung im Abschnitt 3.3 eingegangen wird. Beide liegen auf einer Spannung von ca. + 1,5 kV. Die durch den Durchgriff des Beschleunigungsfeldes aus dem Anodenkasten gelangenden Ionen passieren die auf ca. 1,2...1,3 kV liegende Linse, die aus zwei gegeneinander isolierten Hälften LL und LR aufgebaut ist. Zur seitlichen Ablenkung des Ionenbündels kann zwischen beide Linsenhälften eine Spannung von o...$\pm$ 85 V gelegt werden. VF ist eine geerdete Montageplatte, auf der isoliert zwei auf gleichem Potential (ca. + o,2 kV) befindliche Platten angebracht sind; sie befinden sich oberhalb und unterhalb der Zeichenebene und dienen zur vertikalen Stauchung des Ionenbündels, das auf den Eintrittsspalt ES (1o x o,16 mm^2) des Massenspektrometers fokussiert wird.

Nach Passieren des Trennmagneten (Atlas), der über einen Atlas-Magnetstromregler mit automatischem Massendurchlauf versorgt wird, gelangen die Ionen durch den Austrittsspalt auf einen als Auffänger dienenden Sekundärelektronenvervielfacher (Bendix, M-3o6). Die Registrierung des Ionenstromsignales erfolgt entweder über einen Gleichstromverstärker (Atlas, DC 6o) mit einem Kompensations-Linienschreiber (Honeywell, Y 153- X 16) oder mit einem Oszillographen (Tektronix, 533 A). Mit dieser Anordnung konnten Ionenströme von weniger als $1o^{-17}$ A am Auffänger noch deutlich nachgewiesen werden.

Die Temperatur des Ionisators I wird über das Glasfenster F im Ionenquellenflansch mit einem Mikro-Pyrometer (Pyro-Werke) gemessen. Die Umrechnung der schwarzen Temperatur in wahre Temperatur

des Wolframs erfolgte nach den Angaben von Espe [48]. Der Einfluß des Glasfensters F auf die Temperaturbestimmung wurde berücksichtigt.

Jedes neu eingebaute Wolframband wurde vor den Messungen zunächst ca. 5o...1oo Stunden lang bei einem Sauerstoffdruck von ca. $1o^{-6}$ Torr und einer Temperatur von 22oo...23oo °K und anschließend weitere 5...1o Stunden lang bei Restgasdruck (einige $1o^{-1o}$ Torr) und einer Temperatur von 25oo...26oo °K ausgeheizt. Auf diese Weise wurden die im W-Band befindlichen Kohlenstoffverunreinigungen ([5], [12], [49]; vergl. Anhang 1) und die im Inneren gelösten Gase [5o] entfernt und die Bänder so weit gealtert, daß sich ihre Kristallstruktur während der Messungen nicht mehr ändert [51].

Da sich der Heizspannungsabfall längs des Wolframbandes störend auf die im Abschnitt 3.3 beschriebenen Experimente auswirkt, pulsten wir den Heizstrom mittels eines elektronischen Schalters (Eigenbau) mit einer Frequenz von ca. 3 kHz und gaben synchrone Spannungsimpulse von ca. 1oo Volt auf eine Hälfte der geteilten Linse. Dadurch wurde die Ionenoptik in den Heizperioden dejustiert so daß nur die in den heizspannungsfreien Perioden vom Ionisator desorbierenden Ionen den Auffänger des Massenspektrometers erreichen konnten.

2.5 Gaseinlaß-System

Nachdem bei ausgeheizter Apparatur ein Restgasdruck $< 1o^{-9}$ Torr erzielt worden war, wurde dosiert reiner Sauerstoff in die Ionenquelle eingelassen. Das dazu benutzte Gaseinlaßsystem, eine bis 2oo °C ausheizbare Metallapparatur, ist in der linken Hälfte der Fig. 2.1 schematisch dargestellt: Ein Teil des in Linde-Glasgefäße ("Gasprobe 1 und 2") befindlichen spektralreinen Sauerstoffes wird im Hochvakuum über die Ventile V_{11}, V_{1o} und V_7 bzw. V_{12}, V_{1o} und V_8 (Atlas-NW8) in die Vorratsgefäße I und II von je 2,5 l Inhalt gefüllt. Zur Druckmessung dienen die Wärmeleitmanometer PiM (Edwards, Pirani) und das Membran-Manometer MV (Heräus, Diavac). Von dort erfolgt der Einlaß in die Ionenquelle über das Atlas-Doppeldüsenventil V5 und das ausheizbare Federbalgventil V4 (Edwards, MCV4). Der Leitwert des Düsenventils V5 beträgt ca. $1o^{-4}$ l/s. Durch Einstellung verschiedener Drücke P_{O_2} im Vorratsgefäß kann der Sauerstoffeinlaß und damit der Sauerstoffdruck p_{O_2} in der Ionen-

quelle variiert werden. Bei einem Saugvermögen der Diffusionspumpe P_1 am Orte der Ionenquelle von ca. 1o l/s ist p_{O_2} etwa um einen Faktor $1o^5$ kleiner als P_{O_2} (vergl. Anhang 1).

3 Die Oberflächenionisation als Methode zur Untersuchung der Adsorption an Metalloberflächen

3.1 Oberflächenionisation und Langmuir-Gleichung

Die Oberflächenionisation an heißen Metalloberflächen wurde erstmals 1923 von Langmuir und Kingdon [52] beobachtet. In dem Zeitraum zwischen 1925 und 1935 erschien eine große Zahl von Arbeiten, in denen die leicht zu ionisierenden Alkalien [1] auf einfache Weise mit der "bulb-Methode" [2] untersucht wurden.

Für das Studium der Oberflächenionisation von Elementen mit höherer Ionisierungsenergie, deren relativ kleine Ionenströme bei dieser Methode durch die der Alkalien (unvermeidbare Verunreinigungen) stark überlagert würden, ist es zweckmäßig, ein Massenspektrometer zu verwenden. Zur Trennung des Verdampfungs- und Ionisierungsvorganges [3] sowie zur Vermeidung einer indirekten Mitheizung der Probe durch die ionisierende Oberfläche (Ionisator) [4] befindet sich die Probe möglichst in einem Ofen konstanter Temperatur, der in hinreichender Entfernung von dem Ionisator installiert ist. Solche Atom- und Molekularstrahlmethoden wurden bei der Oberflächenionisation (damals allerdings noch ohne Benutzung eines Massenspektrometers) zuerst von Copley und Phipps [61], [62] und

---

1) Ältere und neuere Arbeiten, in denen die Ionisation von Alkalien an Wolfram untersucht wurde: Cs/W: [53]...[57]; Rb/W:[57]...[59]; K/W:[57]...[64]; Na/W:[39], [57], [65]...[67]; Li/W:[57], [67], [68].

2) In einem evakuierten Gefäß, in dem ein konstanter Dampfdruck des zu ionisierenden Elementes aufrecht erhalten wird, befindet sich ein geheizter Wolframdraht. Der von ihm emittierte Ionenstrom gelangt auf eine zylindrische Elektrode, die den W-Draht konzentrisch umgibt, und wird mit einem Elektrometer gemessen.

3) Bei der sogen. "Einfaden-Ionenquelle" erfolgen Verdampfung und Ionisierung der Probe auf derselben Oberfläche.

4) Bei der Dreifaden-Ionenquelle von Inghram und Chupka [69] wird die Verdampfung der Probe durch indirekte Mitheizung vom Ionisatorband beeinflußt.

Dobrezow [65] angewandt. Bei unseren Messungen arbeiten wir mit einem Massenspektrometer in Verbindung mit einer gepulsten Atomstrahlapparatur.

Trifft ein Atomstrahl der Teilchenstromdichte j auf eine glühende Metalloberfläche (Ionisator) der Temperatur T, dann desorbieren die mit der Oberfläche ins thermische Gleichgewicht gelangten Teilchen nach einer von T abhängigen mittleren Aufenthaltsdauer teils in Form von Ionen, teils wieder als neutrale Atome (Teilchenstromdichten j_i, j_a). Die zur Beschreibung des Ionisierungsprozesses gebräuchlichen, charakteristischen Größen sind:

der Ionisierungsgrad: $\alpha =: j_i/j_a$ und (3.1)

der Ionisierungskoeffizient: $\beta =: j_i/j$ (3.2)

Treffen nur Atome auf, dann gilt im stationären Falle, wenn sich auf der Oberfläche außer der Ionisation keine anderen Reaktionen abspielen:

$$j = j_i + j_a \tag{3.3}$$

Zwischen α und β bestehen dann nach den Gl. (3.1)...(3.3) folgende Beziehungen:

$$\alpha = \frac{\beta}{1-\beta} \quad (3.4a) \qquad \text{bzw.} \qquad \beta = \frac{\alpha}{1+\alpha} \quad (3.4b)$$

Für die Temperaturabhängigkeit des Ionisierungsgrades α wurde von Langmuir und Kingdon [52], [53] eine Gleichung hergeleitet, die sie aus der Kombination der Saha-Gleichung [7o], [71] für die thermische Ionisierung eines nicht von materiellen Wänden begrenzten, hocherhitzten Gases (Sternatmosphäre) mit der Richardson-Gleichung der Elektronenemission [72], [73] erhielten:

$$\alpha =: \frac{j_i}{j_a} = \frac{g_i}{g_a} \cdot \exp\left(-\frac{I-\phi}{kT}\right) \tag{3.5}$$

Dabei sind g_i und g_a die statistischen Gewichte des Ionen- und Atomgrundzustandes (Anzahl der Orientierungsmöglichkeiten des Gesamtdrehimpulses), I die Ionisierungsenergie des Ionisanden und ϕ die Austrittsarbeit des Ionisators.

Bei der thermodynamischen Herleitung [1] geht man von der Voraus-

1) nachzulesen z. B. bei Dobrezow [74].

setzung aus, daß die Ionisation in einem abgeschlossenen Kasten mit metallischen Wänden einheitlicher Austrittsarbeit erfolgt, in dem thermodynamisches Gleichgewicht herrscht. In unseren Experimenten, in denen ein Atomstrahl auf eine polykristalline Oberfläche trifft und die entstehenden Ionen abgesaugt werden, sind diese Voraussetzungen jedoch nur z. T. erfüllt: Die Temperatur der Metalloberfläche unterscheidet sich von der der anderen Teile des Systems, die Austrittsarbeit ist nicht einheitlich, außerdem erfolgt durch äußere elektrische Felder eine Entmischung von Ionen und Atomen. Dem Experiment besser angepaßt ist nach Weiershausen [75] die statistische Herleitung der Langmuir-Gleichung [1]: Ist die Verweilzeit der adsorbierten Teilchen an der Oberfläche groß gegen die Zeit, die für die thermische Akkomodation mit der Oberfläche erforderlich ist, und groß gegen die Übergangszeiten Atom $\rightleftharpoons$ Ion, dann herrscht innerhalb der adsorbierten Phase ein thermodynamisches Quasi-Gleichgewicht; die statistische Theorie führt dann zum selben Ergebnis wie die thermodynamische, so daß die Anwendung der Langmuir-Gleichung (3.5) auch bei unseren Experimenten erlaubt ist.

In Gleichung (3.5) noch nicht berücksichtigt sind:
1. Reflexionen an der Metalloberfläche [62], [57]
2. die polykristalline Struktur der Oberfläche [76]...[79]
3. angeregte Zustände von Atom und Ion [8o]
4. die Einwirkung starker äußerer elektrischer Felder [81]

Der Einfluß dieser Faktoren wird im Anhang 2 ausführlich diskutiert; hier seien nur die Ergebnisse genannt. Zu 1: Die quantenmechanisch berechenbaren Reflexionskoeffizienten an dem Potentialwall des Adsorptionspotentials sind für Atome und Ionen verschwindend klein; da wir außerdem bei sehr kleinen Bedeckungsgraden des Ionisators mit dem Probemetall arbeiten, ist auch keine Reflexion nach dem Langmuir-Postulat [2] zu erwarten, so daß wir den Punkt 1 vernachlässigen können. Zu 2: Die polykristalline Struktur der Wolframoberfläche führt dazu, daß die Austrittsarbeit Φ in Gl. (3.5) durch eine "effektive" Austrittsarbeit Φ_{eff} zu ersetzen ist.

---

1) nachzulesen z.B. bei Dobrezow [74]

2) Nach dem Langmuir-Postulat wird jedes auf einen bereits besetzten Platz treffende Teilchen spiegelnd reflektiert.

Die zwischen den einzelnen "Flecken" verschiedener Austrittsarbeit herrschenden Kontaktspannungen verursachen jedoch ein elektrisches Oberflächenfeld (vergl. Anhang 2: [74], [82]), das über die lokalen Austrittsarbeiten mittelt. Dieses bei uns voll wirksame "Fleckenfeld" führt dazu, daß ϕ_{eff} nahezu temperaturunabhängig und praktisch identisch mit der arithmetisch gemittelten Austrittsarbeit $\overline{\phi}$ der polykristallinen Oberfläche ist [75]. Zu 3: Der erste angeregte Zustand des Indiumatoms besitzt eine Anregungsenergie von nur o,272 eV, die bei hohen Temperaturen mit kT vergleichbar ist. Obwohl der Einfluß dieses Zustandes auf die Ionisierung nicht groß ist (vergl. Anhang 2), wird er bei der Auswertung unserer Messungen berücksichtigt. Zu 4: Dieser Punkt spielt bei unseren Experimenten keine Rolle, da die äußere Feldstärke am Ionisator, der in einem Anodenkasten abgeschirmt zurückgebettet liegt (vergl. Abschn. 3.3), nur ca. 1 V/cm beträgt.

Zusammenfassende Darstellungen der Oberflächenionisation, in denen z.T. umfangreiche Zusammenstellungen älterer und neuerer Originalliteratur enthalten sind, finden sich bei Reimann [83], de Boer [84], Mayer [85], Dobrezow [74], Zandberg und Ionov [86], Kaminsky [82] und Moesta [87].

3.2 Bestimmung der Austrittsarbeit aus dem Ionisierungsgrad $\alpha(T)$

Bei konstant gehaltener Teilchenstromdichte j der auf die Oberfläche treffenden Atome ist der j_i proportionale Ionenstrom I^+ am Auffänger des Massenspektrometers nach Gl. (3.2) dem Ionisierungskoeffizienten β proportional. Verwendet man für die Messungen ein Element, dessen Ionisierungsenergie I kleiner als die Austrittsarbeit ϕ der Metalloberfläche ist (etwa K, Rb, Cs an Wolfram), dann ist nach Gl. (3.5) $\alpha \gg 1$ und nach Gl. (3.4b) damit $\beta \approx 1$; der Ionenstrom I^+ ist also fast unabhängig von der Temperatur. Ändert sich die Austrittsarbeit durch Adsorption irgendeines Adsorbates, dann wirkt sich das auf die Meßgröße I^+ kaum aus, so daß man aus derartigen Experimenten die Veränderungen des Oberflächenzustandes nicht genau genug bestimmen kann.

Besitzt das betreffende Element jedoch eine Ionisierungsenergie I, die um ca. 1 eV oder mehr größer als die Austrittsarbeit des

Ionisators ist, dann ist $\alpha \ll 1$, und aus Gl. (3.4b) folgt $\alpha \approx \beta$. Der Ionenstrom I^+ ist jetzt dem Ionisierungsgrad α proportional, der für $I > \phi$ exponentiell mit der Temperatur wächst. Bei temperaturunabhängiger Austrittsarbeit erwarten wir bei logarithmischer Auftragung von I^+ gegen $1/T$ eine fallende Gerade, die die Ordinate in einem Punkt (Punkt S von Fig. 3.1a) schneidet, der nach Gl. (3.5) $\alpha = g_i/g_a$ entspricht. Die Kenntnis dieses Schnittpunktes gestattet uns, die gemessenen I^+-Relativwerte, auch wenn die auftreffende Neutralteilchenstromdichte j nicht bekannt ist, in α-Absolutwerte umzurechnen [1]. Aus der Steigung der Geraden erhält man die Austrittsarbeit der reinen Metalloberfläche. Findet nun Adsorption irgendeines Adsorbates statt, dann ändert sich die Austrittsarbeit mit der Temperatur, und die $\lg \alpha(1/T)$-Darstellung weicht von der Langmuir-Geraden ab. Für Elemente mit $I > \phi$ stellt die Oberflächenionisation also eine empfindliche Methode zur Untersuchung der durch Adsorption hervorgerufenen Oberflächenveränderungen dar.

Bei unseren Messungen benutzten wir Indium ($I = 5{,}785$ eV) als Ionisanden zum Studium der Chemisorption von Sauerstoff an polykristallinem Wolfram ($\phi_W = 4{,}6$ eV). Aus der Temperaturabhängigkeit des Ionisierungsgrades α bei Sauerstoffeinlaß bestimmten wir zunächst die durch Adsorption von Sauerstoff hervorgerufene Austrittsarbeitserhöhung $\Delta\phi$.

Fig. 3.1 zeigt schematisch $\lg \alpha(1/T)$ und den zeitlichen Verlauf von $\lg\alpha$ bei Temperaturerniedrigung für die Ionisierung eines Elementes mit $I > \phi$ [2]. Bei der Temperatur T_1 sei die Oberfläche noch rein (Punkt A). Erniedrigt man T von T_1 auf T_2, so nimmt α gemäß Gl. (3.5) ab und erreicht mit der Einstellung des neuen Temperaturgleichgewichtes zunächst den Punkt B auf der Langmuir-Geraden SA. Die Adsorption von Sauerstoff erhöht nun die Austrittsarbeit,

1) Erste zuverlässige Absolutbestimmungen des Ionisierungsgrades stammen von Schroen [88] (Kalium an polykristall. W und Pt) und Weiershausen [75] (Ag und Cu an polykristall. W). Sie beweisen die Gültigkeit der Langmuir-Gleichung für diese Systeme in der Form von Gl. (3.5). Insbesondere führt die Extrapolation von $\lg\alpha$ zu $1/T \to 0$ auf $\alpha = g_i/g_a$. Der Vorfaktor ist also allein durch das Verhältnis der statistischen Gewichte bestimmt; es gehen keine Reflexionskoeffizienten ein.

2) Die in Fig. 3.1b angegebenen Zeiten hängen von p_{O_2} ab.

α wächst daher mit der Zeit (vergl. Fig. 3.1b) und erreicht von B aus schließlich den Punkt C. Bleibt Φ bei weiterer Temperaturerniedrigung konstant, dann sollten die Meßpunkte auf einer Geraden liegen, die durch Verlängerung von $\overrightarrow{SC}$ entsteht. Erhöht man die

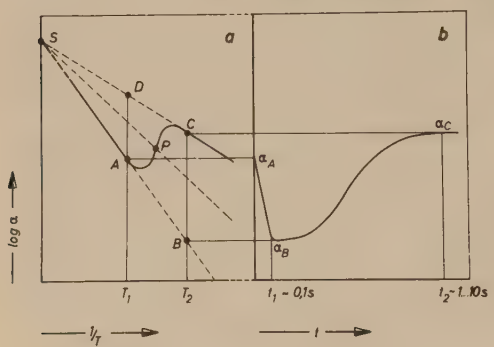


Fig. 3.1:
Schematische Darstellung des Ionisierungsgrades α für den Fall $I > \Phi$ nach Weiershausen [75]:
a) $\log\alpha$ als Funktion von $1/T$
b) zeitlicher Verlauf von $\lg\alpha$ bei Temperaturerniedrigung von T_1 auf T_2.

Temperatur von T_2 plötzlich wieder auf T_1, dann wird α zunächst mit der Einstellung des Temperaturgleichgewichtes von C auf der Geraden CS nach D laufen, da der Oberflächenzustand anfangs noch dem Gleichgewichtszustand bei der Temperatur T_2 entspricht. Während der Sauerstoffdesorption bei T_1 wandert α von D in Fig. 3.1a senkrecht nach unten und erreicht schließlich wieder den Punkt A (reine Oberfläche). Für einen beliebigen Gleichgewichtswert P der $\lg\alpha(1/T)$-Kurve ergibt sich die Austrittsarbeit $\Phi = \Phi_W + \Delta\Phi$ aus der Steigung der diesen Oberflächenzustand charakterisierenden Geraden SP.

Die $\Delta\Phi$-Bestimmung aus der Temperaturabhängigkeit des Ionisierungsgrades α ist jedoch nur dann richtig, wenn die Bilanz $j = j_i + j_a$ erfüllt ist. Notwendige Voraussetzungen dafür sind:

1. Es dürfen keine chemischen Reaktionen zwischen dem Ionisanden und dem adsorbierten Sauerstoff auftreten: Nach Messungen von Werning [45] und Weiershausen [44] treten z.B. bei der Ionisierung Seltener Erden an sauerstoffbedecktem Wolfram neben Ionen und Atomen der Seltenen Erden zusätzlich Ionen und Atome der Oxyde dieser Metalle als Desorptionsprodukte auf. Nach neueren Ergebnissen von Müller [46] gilt das auch für die Oberflächenionisation von Calcium und Barium an Wolfram. Die einfache Bilanzgleichung (3.3) ist dann nicht erfüllt, so daß man

den Ionisierungsgrad α nicht mehr aus der Messung des Ionenstromes I^+ entnehmen kann. Bei der Oberflächenionisation von Indium an Wolfram scheinen jedoch keine derartigen Oberflächenreaktionen aufzutreten; für alle untersuchten Temperaturen (900...2800 °K) und Sauerstoffdrücke (10^{-9}...10^{-6} Torr) konnten keine Reaktionsprodukte des Indiums im Massenspektrum gefunden werden.

2. Das Adsorptionsgleichgewicht des Ionisanden muß abgewartet werden: Arbeitet man mit einem zeitlich konstanten Atomstrahl, dann ändert sich die Oberflächenkonzentration des Ionisanden nur bei Temperaturänderung. Gleichung (3.3) ist dann anfangs nicht erfüllt, was bei hohen Temperaturen (kleiner Verweilzeit des Ionisanden) praktisch bedeutungslos ist. Da wir jedoch bei unseren Messungen mit einem gepulsten Atomstrahl arbeiten, ist dieser Punkt - insbesondere bei niedrigen Temperaturen - wichtig. Solange die Verweilzeit des Indiums klein gegen die Zeit ist, in der sich die Sauerstoffoberflächenkonzentration merklich ändert, ist die Austrittsarbeit während des Einstellvorganges konstant. Bei niedrigeren Temperaturen und größeren Sauerstoffpartialdrücken p_{O_2} trifft diese Voraussetzung jedoch nicht mehr zu (vergl. Abschn. 5.4). Infolge der bei großen In-Verweilzeiten außerdem zunehmenden In-Oberflächenkonzentration ändert sich hier die Austrittsarbeit während der Einstellung des In-Adsorptionsgleichgewichtes sowohl durch Adsorption von Sauerstoff (Erhöhung) als auch von Indium (Erniedrigung). Die Verfolgung des zeitlichen $\Delta\phi$-Verlaufes ist mit obiger Methode jetzt nicht mehr möglich.

3.3 Direkte Bestimmung von Austrittsarbeitsveränderungen mit einer Kontaktspannungs-Kompensationsmethode

Im Abschnitt 3.2 wurde gezeigt, daß die Bestimmung der Austrittsarbeit aus der Temperaturabhängigkeit des Ionisierungsgrades nur unter gewissen Voraussetzungen zu richtigen Ergebnissen führt und in manchen Fällen überhaupt nicht anwendbar ist. Um zu prüfen, ob die gemessenen Abweichungen von der Langmuir-Geraden nur durch Austrittsarbeitsveränderungen der Oberfläche hervorgerufen werden, brauchen wir ein unabhängiges Vergleichsverfahren, das auch während der Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes des Ionisanden

anwendbar ist. Wir wenden hier die Weiterentwicklung und Verbesserung eines von Weiershausen [75] benutzten Verfahrens an, in dem die Kontaktspannung zwischen dem Ionisator und einer Referenzelektrode dazu benutzt wird, die Ionenemission zu steuern. Die bei Adsorption auftretende Änderung der Austrittsarbeit führt zu einer gleich großen Änderung der Kontaktspannung und wird durch eine äußere Spannung kompensiert. Weiershausen hatte den entscheidenden Wirkungsmechanismus seiner Anordnung - nämlich die trägeroptische Steuerung der Emission des Ionisators durch die Kontaktspannung (analog zur Intensitätssteuerung bei der Fernsehröhre) - noch nicht erkannt [1]. Daher soll die Methode hier unter diesem Gesichtspunkt diskutiert und verfeinert werden.

3.3.1 Beschreibung der Methode

Fig. 3.2 soll zunächst das Zustandekommen der Kontaktspannung veranschaulichen. Die Metalle I und R (I = Ionisator, R = Referenzelektrode), die in Fig. 3.2a noch nicht miteinander verbunden sind, sollen keine überschüssigen Ladungen besitzen. Die relative Lage ihrer Potentialtöpfe ist durch das Potential der Umgebung gegeben. Φ_I und Φ_R seien die Austrittsarbeiten, E_{FI} und E_{FR} die Fermi-Energien beider Metalle. Bringt man sie jetzt in Kontakt, dann fließen von dem Metall mit der kleineren Austrittsarbeit (R) solange Elektronen zum Metall mit der größeren Austrittsarbeit (I), bis sich die Fermi-Niveaus durch elektrostatische Aufladung beider Metalle auf gleiche Höhe eingestellt haben (Fig. 3.2b) [2]. Durch die gegenseitige Verschiebung der Potentialtöpfe entsteht im Außenraum zwischen I und R der in Fig. 3.2b dargestellte Potentialverlauf, der für die bei der Oberflächenionisation an I entstehenden Ionen eine Schwelle der Höhe $U_B = (1/e)\cdot(\Phi_I - \Phi_R)$ darstellt.

Liegen Ionisator und Referenzelektrode in einer Ebene, dann hat dieser Effekt wegen des starken Beschleunigungsfeldes zwischen Ionisator und Eintrittsspalt des Massenspektrometers auf die Ionen-

1) Weiershausen bezeichnet das Verfahren als "indirekte Gegenfeldmethode".

2) Der Anteil der von R nach I fließenden Leitungselektronen ist dabei so gering, daß sich Φ und E_F dadurch nur um ca. 10^{-12} eV ändern.

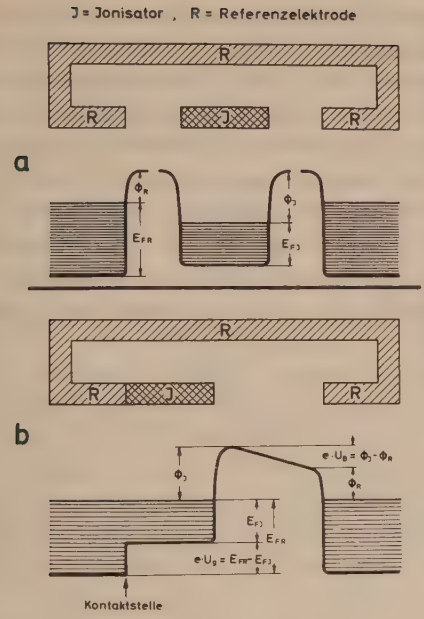


Fig. 3.2:
Erläuterung der Kontaktspannung im Potentialtopfmodell der Metalle:
a) Die Metalle I und R sind nicht miteinander verbunden
b) Der Kontakt zwischen I und R ist hergestellt: Die Fermi-Niveaus beider Metalle haben sich auf gleiche Höhe eingestellt.

Φ_I, Φ_R = Austrittsarbeiten, E_{FI} und E_{FR} = Fermi-Energien der Metalle I und R.

$U_B = (\Phi_I - \Phi_R)/e$ = Kontaktspannung

$U_G = (E_{FR} - E_{FI})/e$ = Galvanispannung

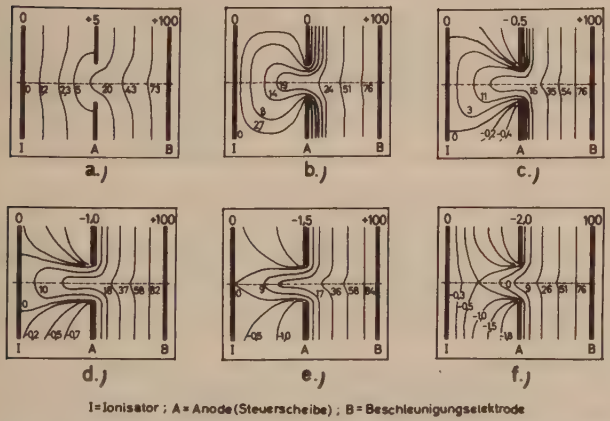


Fig. 3.3: Potentialbilder zur Erläuterung der Emissionsstromsteuerung durch die zwischen Ionisator und Anode liegende Spannung U_{IA}: Die Zahlen an den Elektroden und Äquipotentiallinien geben die Ionenenergie an. Die Steuerspannung U_{IA} entsteht durch Überlagerung der für alle 6 Fälle gleichen Kontaktspannung U_B mit der von a ... f variierten äußeren Kompensationsspannung U_K.

emission keinen Einfluß [1]. Umgibt jedoch die nur mit einer kleinen Öffnung versehene Referenzelektrode (vergl. Abschn. 2.4: Anodenkasten) den Ionisator, dann läßt sich der am Auffänger des Massenspektrometers registrierte Ionenstrom über die Kontaktspannung steuern. Dies soll an Hand der Potentialbilder der Fig. 3.3 a...f erläutert werden: Links ist jeweils der Ionisator (Wolframband), in der Mitte die Referenzelektrode (Anode A) und rechts eine Beschleunigungselektrode B (etwa die Linse oder der Eintrittsspalt) eingezeichnet. Die Zahlen an den Elektroden und den Äquipotentiallinien geben die Ionenenergie an [2]. Die zwischen I und A liegende Spannung kommt durch Überlagerung der für alle 6 Fälle gleichen Kontaktspannung mit der variierten äußeren Kompensationsspannung zustande. Fig. 3.3 zeigt, daß die Anode wie der Wehneltzylinder einer Braunschen Röhre als Steuerscheibe wirkt und die emissionsfähige Fläche des Ionisators bestimmt. In Fig. 3.3a (Anode negativ gegen I) und Fig. 3.3b (I und A auf gleichem Potential) gelangen alle am Wolframband entstehenden Ionen in das Beschleunigungsfeld; die Anodenöffnung wirkt als Sammellinse. Ist A jedoch schwach positiv gegen I (Fig. 3.3c), dann wird die Emissionszone des Ionisators auf das Gebiet zwischen den beiden senkrecht aufsetzenden Potentiallinien eingeschränkt. Mit gegen I positiver werdender Anode wird die emissionsfähige Fläche immer kleiner (Fig. 3.3d), bis sie in Fig. 3.3e auf einen Punkt zusammengeschrumpft ist. In Fig. 3.3f entsteht schließlich im Raum zwischen I und A ein Sattelpunkt; die am Ionisator entstehenden Ionen können jetzt den Anodenkasten nicht mehr verlassen.

Mißt man also den Ionenstrom I^+ am Auffänger des Massenspektrometers zunächst bei hoher Temperatur (reiner Oberfläche) in Abhängigkeit von der zwischen Wolframband und Anode liegenden äußeren

---

1) Die Änderung der Kontaktspannung macht sich bei dieser Anordnung jedoch in einer Verschiebung der Ionenenergie bemerkbar. Mißt man den Ionenstrom als Funktion des Stromes durch den Trennmagneten, dann verschiebt sich das Ionenstrommaximum bei Änderung der Austrittsarbeit auf der Magnetstromskala. Da die relative Energieänderung bei der bei uns üblichen Beschleunigungsspannung von ca. 1 kV jedoch nur in der Größenordnung von o,1 % liegt, ist zu ihrer genauen Messung eine recht aufwendige Elektronik nötig. Müller [46] benutzt dieses Verfahren unter Verwendung einer Doppel-Ionenquelle.

2) Ist x die angegebene Maßzahl der Ionenenergie, so ist 1oo - x in unserem Beispiel die des zugehörigen Potentials.

Spannung U_K [1], dann sollte I^+ für negative U_K gleich o sein, bei einem bestimmten U_K steil ansteigen und schließlich einen Sättigungswert erreichen. Geht man zu einer niedrigeren Temperatur über, dann wird die Austrittsarbeit des Ionisators durch Sauerstoffadsorption um den Betrag $\Delta\Phi$ erhöht. Da zur Kompensation der Kontaktspannung jetzt eine größere Spannung nötig ist, muß sich die $I^+(U_K)$-Kurve ("U_K-Kurve") unter Beibehaltung ihrer Form um $\Delta U_K = \Delta\Phi / e$ zu positiveren U_K hin verschieben [2].

3.3.2 Apparative Einzelheiten und Ergebnisse

Bei der Messung von Austrittsarbeitsveränderungen nach dieser Methode stört der Heizspannungsabfall am Wolframband, der bei hohen Temperaturen einige Volt beträgt. Um seinen Einfluß auf die Form der U_K-Kurven zu eliminieren, pulsten wir den Heizstrom mit einer Frequenz von ca. 3 kHz [3] und gaben synchrone Spannungsimpulse von ca. 1oo Volt auf eine Hälfte unserer geteilten Linse (vergl. Fig. 2.2). Dadurch wurde die Ionenoptik in den Heizperioden dejustiert, so daß nur die in den heizspannungslosen Perioden desorbierenden Ionen in den Eintrittsspalt des Massenspektrometers gelangen konnten. Durch die Wahl niederohmiger Widerstände in der Spannungsversorgung der Ionenquelle wurde außerdem ein störender Spannungsabfall durch die vom Wolframband emittierten Elektronen vermieden.

Bei den ersten Versuchen einer $\Delta\Phi$-Bestimmung mit dieser Methode befand sich ein 12 mm langes Wolframband samt seinen Halterungen in dem Anodenkasten (Referenzelektrode), der mit einer rechteckigen Öffnung von 12 x 5 mm^2 für den Austritt der Ionen versehen war. Der In-Atomstrahl wurde von unserem Einkammerofen (vergl. Fig. 2.2) erzeugt und bedampfte fast die ganze Länge des W-Bandes. Trotz oben genannter Vorkehrungen waren die Ergebnisse unbefrie-

1) U_K sei positiv, wenn der positive Pol der äußeren Spannungsquelle mit dem Ionisator, der negative mit der Anode verbunden ist. Von negativen zu positiven U_K durchlaufen wir die Potentialbilder der Fig. 3.3 in der Reihenfolge f...a.

2) Wir setzen dabei voraus, daß die Austrittsarbeit der Referenzelektrode (Anode) konstant bleibt.

3) Die Pulsfrequenz von 3 kHz war groß genug, um eine zeitlich konstante Temperatur zu garantieren.

digend. Die U_K-Kurven zeigten zwar mit wachsender Austrittsarbeit die erwartete Verschiebung zu höheren U_K hin, ihre Form war jedoch nicht unabhängig von der Ionisatortemperatur: Während sie bei hohen Temperaturen den Erwartungen entsprach und einen recht steilen Stromsteuerungsanstieg besaß, war dieser bei niedrigeren Temperaturen sehr viel flacher.

Wir vermuteten, daß der Temperaturgradient von der Mitte zu den Enden des W-Bandes die Ursache für dieses Verhalten war. Da die Wärmeableitung durch die Halterungen mit fallendem T gegenüber der Wärmestrahlung immer stärker ins Gewicht fällt, wird dabei die auf etwa konstanter Temperatur befindliche Mittelzone des W-Bandes immer kleiner. Über die Temperaturabhängigkeit der Sauerstoffadsorption ist dann aber auch die Austrittsarbeit Φ des Ionisators ortsabhängig; sie nimmt von der Mitte des Bandes zu den kälteren Enden hin zu. Hat man nun mit einer Spannung U_{K1} gerade die Kontaktspannung zwischen Ionisatormitte und Anode kompensiert, dann reicht diese Spannung noch nicht aus, um auch von den kälteren Enden ungestörte Ionenemission zu erhalten. Der Stromsteuerungsanstieg der U_K-Kurven wird daher mit fallender Temperatur flacher.

Zur Beseitigung dieses Störeffektes änderten wir unsere Anordnung. Fig. 3.4 zeigt die umgebaute Ionenquelle im Vertikalschnitt. Als Ionisator verwenden wir jetzt ein 32 mm langes Wolframband, das mit einer außerhalb des Anodenkastens AK angebrachten Spannvorrichtung Sp befestigt ist. Nur das mittlere Drittel des Bandes befindet sich in AK, so daß die kälteren Enden keinen Beitrag zur Ionenemission liefern können. Der jetzt aus dem Doppelkammer-Ofen (vergl. Fig. 2.2) kommende In-Atomstrahl wird auf seinem Wege zur Ionenquelle so ausgeblendet, daß er nur die Mitte des Ionisators auf einer Länge von 2 mm trifft. Um die Steilheit des Stromsteuerungsanstieges der U_K-Kurven noch zu vergrößern, wurde die Anodenöffnung außerdem mit einem aus 6 senkrecht zur Längsachse des W-Bandes verlaufenden Drähten bestehenden Gitter G versehen.

Die mit dieser Anordnung erhaltenen U_K-Kurven sind für 3 verschiedene Ionisatortemperaturen in Fig. 3.5 dargestellt. Sie wurden bei einem Sauerstoffdruck von 6 nTorr jeweils nach Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes aufgenommen und auf gleiche Höhe nor-

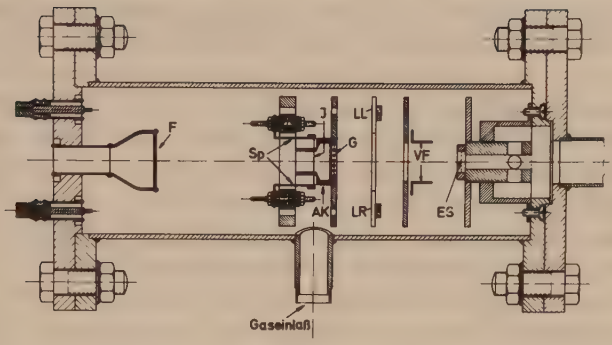


Fig. 3.4: Thermionenquelle des Massenspektrometers im Vertikalschnitt:
Sp = Spannvorrichtung für das Wolframband
G = Gitter in der Anodenöffnung
Die anderen Symbole sind im Abschnitt 2 (Fig. 2.2) erklärt.

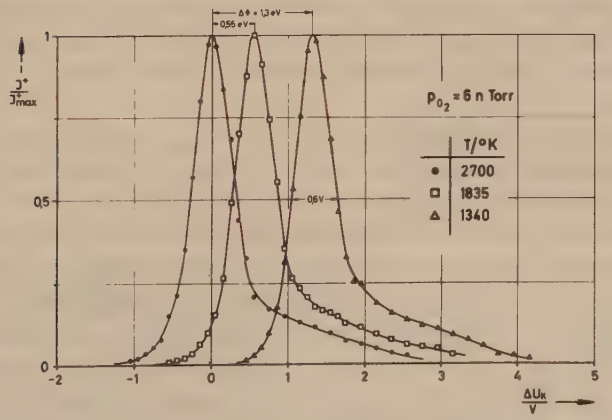


Fig. 3.5: Ionenstrom bei der Ionisierung von Indium an Wolfram als Funktion der äußeren Kompensationsspannung U_K für drei verschiedene Ionisatortemperaturen T:
Die Austrittsarbeitserhöhung $\Delta\Phi(T)$ läßt sich aus der Verschiebung des "U_K-Kurven"-Maximums gegen das der 2700 °K-Kurve (reine Oberfläche) ablesen.

miert [1]. Die U_K-Kurven der Fig. 3.5 weisen den mit wachsendem U_K erwarteten Stromsteuerungsanstieg und die Verschiebung längs der U_K-Achse mit wachsendem $\Delta\Phi$ (fallender Temperatur) auf; insbesondere ist die Kurvenform nach Beseitigung der vom Temperaturgradienten und Heizspannungsabfall herrührenden Störeffekte jetzt unabhängig von T. Im Gegensatz zu den Erwartungen erreichen die Kurven jedoch keine Sättigung, sondern fallen nach Durchlaufen eines Maximums mit weiter wachsendem U_K wieder ab. Das liegt daran, daß die Anodenöffnung für U_K-Werte, die größer als die zur Kompensation der Kontaktspannung nötigen sind, zusätzlich zur eigentlichen Linse eine fokussierende Wirkung besitzt (vergl. Fig. 3.3a). Mit wachsendem U_K erhalten wir daher eine Überfokussierung; die Ionenstromdichte in der Eintrittsspaltebene und der Ionenstrom I^+ am Auffänger des Massenspektrometers nehmen daher wieder ab.

Dieser Effekt ist jedoch nicht unerwünscht: Nach Prüfung der Temperaturunabhängigkeit der Kurvenform braucht man nur die genauer zu bestimmende Verschiebung des recht scharfen Kurvenmaximums [2] gegen das bei hoher Temperatur (reiner Oberfläche) erhaltene zu messen. Da dies außerdem wesentlich weniger Zeit in Anspruch nimmt als die Aufnahme der ganzen U_K-Kurve, ist es mit dieser Methode bei nicht zu großen p_{O_2} auch möglich, den zeitlichen Einstellvorgang der Austrittsarbeit schnell genug zu verfolgen.

Der Anstieg der U_K-Kurven von $I^+_{max}/2$ auf I^+_{max} erfolgt bei einer Spannungsänderung von nur ca. o,3 Volt und ist damit wesentlich steiler als der von Weiershausen [75] erhaltene (1,6 Volt). Die aus der Verschiebung des Kurvenmaximums bestimmten $\Delta\Phi$-Werte stimmen, wie wir an Hand der Ergebnisse des Abschnittes 4.3 noch zeigen werden, sehr gut mit den aus der Temperaturabhängigkeit des Ionisierungsgrades α von Indium ermittelten überein. Die Abweichungen betrugen maximal o,o5 eV, in den allermeisten Fällen jedoch nicht mehr als o,o3 eV. Aus dieser Übereinstimmung folgt, daß bei der Oberflächenionisation von Indium an Wolfram keine Oberflächenreaktionen mit dem adsorbierten Sauerstoff auftreten; die α-Abwei-

---

1) Wegen der Temperaturabhängigkeit des Ionisierungsgrades α ist der Ionenstrom I^+ am Auffänger bei äquivalenter U_K-Einstellung für die Kurven der Fig. 3.5 verschieden groß.

2) Die Verschiebung des U_K-Kurven-Maximums konnte auf ca. o,o4 Volt genau bestimmt werden.

chungen von der Langmuir-Geraden können allein auf die Änderung der Austrittsarbeit zurückgeführt werden.

3.3.3 Reduktion der Transmission durch die U_K-Meßanordnung

Um die Form der U_K-Kurve bei Elimination des Überfokussierungseffektes zu bestimmen, wurde vor den Eintrittsspalt eine durch einen Magneten von außen bewegliche, isolierte Nickel-Blende eingebaut. Nachdem bei einer bestimmten Ionisatortemperatur und festem p_{O_2} das Adsorptionsgleichgewicht abgewartet worden war, wurde zunächst die $I^+(U_K)$-Kurve aufgenommen. Dann wurde die Blende vor den Eintrittsspalt gezogen und der Ionenstrom $I^+_{Bl.}$ auf die Blende in Abhängigkeit von U_K gemessen. Die bei T = 1490 °K erhaltenen Ergebnisse sind in Fig. 3.6 dargestellt [1]. Wählt man als Ordinatenmaßstab für $I^+(U_K)$ den 2oofachen von $I^+_{Bl.}(U_K)$, dann fallen beide Kur-

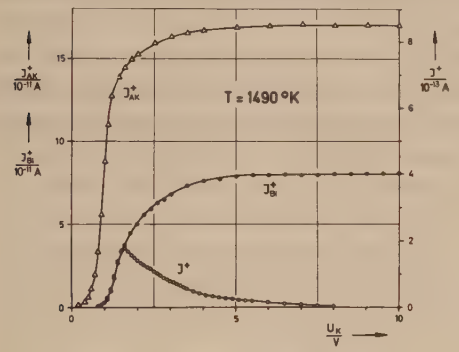


Fig. 3.6:
Zur Bestimmung der Gesamt-Transmission unserer Meßanordnung: Ionenstrom I^+ am Auffänger des Massenspektrometers (rechter Ordinatenmaßstab; vergl. Fig. 3.5), Ionenstrom I^+_{Bl} auf eine vor dem Eintrittsspalt befindliche Blende (linker Ordinatenmaßstab) und Ionenstrom I^+_{AK} auf den Anodenkasten (linker Ordinatenmaßstab) als Funktionen der äußeren Kompensationsspannung U_K.

ven anfangs zusammen; nur jedes 2oo. auf die Blende (d.h. in die Eintrittsspaltebene) gelangende Ion erreicht den Auffänger des Massenspektrometers. Während $I^+(U_K)$ nach Durchlaufen eines Maximums mit wachsendem U_K wieder abnimmt, steigt $I^+_{Bl.}(U_K)$ weiter an und erreicht einen Sättigungswert, der um einen Faktor 2,2 • 2oo = 44o größer ist als der Ionenstrom $I^+(U_K)_{max}$ am Auffänger bei optimaler U_K-Einstellung.

Zur Bestimmung der Gesamt-Transmission $T_{ges.}$ der Apparatur, unter

1) Die in Fig. 3.6 dargestellten Messungen wurden bei Gleichstromheizung des Ionisators erhalten.

der wir das Verhältnis zwischen $I^+(U_K)_{max}$ und dem vom Ionisator desorbierenden Sättigungsstrom verstehen wollen, wurde eine weitere Messung durchgeführt, in der der Anodenkasten als Auffänger diente [1]. Der in Abhängigkeit von der zwischen Ionisator und AK liegenden Spannung U_K gemessene Strom I^+_{AK} auf die Anode ist ebenfalls in Fig. 3.6 aufgetragen. Diese Gegenspannungskurve, deren Anstieg ca. 1 Volt vor dem der beiden anderen Kurven einsetzt, erreicht einen Sättigungswert, der um einen Faktor 2,1 größer ist als der von $I^+_{Bl.}$. Wir erhalten also:

$$T_{ges.} =: \frac{I^+(U_K)_{max}}{I^+_{AK}(U_K)_{Sätt.}} = \frac{1}{2,1} \cdot \frac{1}{44o} \approx 1o^{-3} \qquad (3.6)$$

Nur etwa jedes 1ooo. vom Ionisator desorbierende Ion erreicht bei optimaler U_K-Einstellung in unserer Anordnung den Auffänger des Massenspektrometers. Arbeitet man mit gepulster Heizung des Ionisators (Tastverhältnis 1 : 1), dann ist dieser Wert nochmal um einen Faktor 2 zu reduzieren.

Mit der Kenntnis von $T_{ges.}$ läßt sich bei bekannter Verstärkung des SEV aus der Messung von α die auftreffende Teilchenstromdichte j der Indiumatome am Ionisator berechnen.

---

1) Alle Zuleitungen zur Ionenquelle, außer denen für die Heizspannung und U_K wurden abgetrennt; die freien Ionenquellenelektroden wurden mit dem Anodenkasten verbunden.

4 Die Chemisorption von Sauerstoff an Wolfram

Im letzten Abschnitt wurde gezeigt, daß die Oberflächenionisation bei Verwendung eines Elementes mit relativ großer Ionisierungsenergie eine geeignete Methode zur Untersuchung der Adsorption an Metalloberflächen darstellt. Es wurden 2 voneinander unabhängige Verfahren beschrieben, mit denen sich die durch Adsorption irgendeines Adsorbates hervorgerufene Austrittsarbeitsänderung $\Delta\Phi$ bestimmen läßt. Aus ihr lassen sich wiederum Schlüsse auf die Oberflächenbedeckung Θ und auf den Mechanismus der Adsorption ziehen, wenn man gewisse Annahmen über den Zusammenhang zwischen $\Delta\Phi$ und Θ und die Bedeckungsabhängigkeit des Haftkoeffizienten macht.

In diesem Abschnitt wollen wir diese Methode auf die Chemisorption von Sauerstoff an Wolfram anwenden. Nach einigen theoretischen Betrachtungen über die Chemisorption (Abschnitt 4.1) werden wir im Abschnitt 4.2 die Abhängigkeit des Haftkoeffizienten von Θ aus der zeitlichen Partialdruckänderung während der O_2-Adsorption bei vernachlässigbarer Desorption experimentell ermitteln. Damit ist es dann möglich, die im Abschnitt 4.3 beschriebenen, aus der Oberflächenionisation von Indium gewonnenen Ergebnisse über die Adsorption von Sauerstoff frei von oben genannten Annahmen zu diskutieren. Aus der Druck- und Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichts-Oberflächenkonzentration werden wir dabei die Desorptionsenergie und die Verweilzeit als Funktionen der Bedeckung bestimmen.

4.1 Theoretische Betrachtungen

4.1.1 Die Adsorptionsrate

Eine Wolfram-Oberfläche der Temperatur T sei von einer Sauerstoffatmosphäre vom Druck p_{O_2} umgeben. Für die auftreffende Teilchenstromdichte j_{O_2} gilt:

$$j_{O_2} = \frac{n\,\bar{v}}{4} = \frac{p_{O_2}}{\sqrt{2\pi\, m\, k\, T_W}} \approx 3{,}6 \cdot 10^{20}\, \frac{p_{O_2}}{\text{Torr}}\ \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1} \quad (4.1)$$

Dabei sind n die Teilchenzahldichte, $\bar{v}$ die mittlere Geschwindigkeit und m die Masse der Sauerstoffmoleküle; T_W ist die Temperatur

der Wanderung, für die 300 ^{o}K eingesetzt wurde.

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein auftreffendes Teilchen chemisorbiert wird, bezeichnet man als Haftkoeffizienten oder Haftwahrscheinlichkeit H. Für die Adsorptionsrate, die den haftenbleibenden Anteil der auftreffenden Teilchen angibt, gilt:

$$j_{ads} = H(\Theta, T) \cdot j_{O_2} \qquad (4.2)$$

Der Wert des Haftkoeffizienten und seine Abhängigkeit von der Bedeckung und der Temperatur werden nach Hayward und Trapnell [89] durch folgende Faktoren bestimmt:

a. die Aktivierungsenergie E_A:
Eine Adsorption wird als aktiviert bezeichnet, wenn dem Chemisorptionszustand eine Energieschwelle vorgelagert ist. Da nur diejenigen Teilchen chemisorbiert werden können, die diese Aktivierungsenergie E_A überwinden, enthält der Haftkoeffizient bei der aktivierten Adsorption den Faktor:

$$h_A =: \exp(-E_A/kT); \qquad (4.3)$$

er wächst also exponentiell mit der Temperatur. - Die Chemisorption an reinen Metalloberflächen ist jedoch i. allg. kein aktivierter Prozeß.

b. die Oberflächenbedeckung:
Nach dem Langmuir-Postulat wird jedes auf einen freien Platz treffende Teilchen adsorbiert, jedes auf einen bereits besetzten Platz treffende dagegen reflektiert. Der Wahrscheinlichkeit, einen freien Adsorptionsplatz zu finden, wird im Haftkoeffizienten durch einen Faktor $f(\Theta)$ Rechnung getragen. Benötigt das auftreffende Teilchen nur einen Platz (Atom; Molekül, das als Molekül adsorbiert wird), dann ist:

$$f(\Theta) = (1 - \Theta) \qquad (4.4)$$

Handelt es sich jedoch um eine dissoziative Adsorption eines 2-atomigen Moleküles, dann benötigt das auftreffende Teilchen zwei Oberflächenplätze zu seiner Adsorption. Je nachdem, ob die Adsorptionsschicht immobil oder mobil ist, erhält man in diesem Falle (vergl. [89]):

$$f(\Theta) = \begin{cases} \frac{z}{z-\Theta} \cdot (1-\Theta)^2 & \text{bei immobiler Schicht} \\ (1-\Theta)^2 & \text{bei mobiler Schicht} \end{cases} \qquad (4.5)$$

Dabei ist z die Zahl der nächsten Nachbarplätze eines Adsorptionsplatzes (i. allg. ist z = 4).

Die auf besetzte Plätze treffenden Teilchen können jedoch u.U. in einer schwach gebundenen physikalisch adsorbierten Schicht über bedeckte Gebiete der Oberfläche wandern und - wenn sie nicht bereits auf dem Wege zu einem freien Platz desorbieren - noch eine Chance erhalten, chemisorbiert zu werden. $f(\Theta)$ ist dann temperaturabhängig und eine kompliziertere Funktion der Bedeckung.

c) der Kondensationskoeffizient:
Nach der Transition-State-Theorie [9o] wird jedoch nicht jedes Molekül, das die (möglicherweise vorhandene) Aktivierungsschwelle überwinden kann und einen freien Oberflächenplatz findet, chemisorbiert. Als zusätzlichen Wahrscheinlichkeitsfaktor enthält H noch den Kondensationskoeffizienten σ (auch sterischer Faktor genannt), der sich aus den Zustandssummen des Gases, des adsorbierten und des "aktivierten" Zustandes (Übergangszustandes) berechnen läßt.

Bei der direkten aktivierten Chemisorption erhalten wir also für den Haftkoeffizienten: [1)]

$$H(\Theta, T) = \sigma \cdot f(\Theta) \cdot \exp(-E_A/kT) \qquad (4.6)$$

Die Chemisorption von Sauerstoff an Wolfram erfolgt unter Dissoziation des O_2-Moleküles. Wie z.B. in den Arbeiten von Langmuir und Villars [2], Johnson und Vick [3], Schissel und Trulson [4], Singleton [5], Mc.Caroll [1] sowie Ptushinskii und Chuikov [6]... [8] indirekt und direkt gezeigt und von Ehrlich [9], [1o] thermodynamisch begründet wird, desorbiert Sauerstoff von Wolfram nicht molekular, sondern atomar. Aus Energiebetrachtungen folgt [2)], daß der atomar desorbierende Sauerstoff auch atomar adsorbiert war. Vasko, Ptushinskii und Chuikov [8] bestätigen dies auch experimentell, indem sie zeigen, daß die O-Desorption ein Prozeß erster

1) Außerdem spielt noch der Akkomodationskoeffizient eine Rolle. Bei der Chemisorption ist die Wechselwirkung zwischen den Teilchen und der Oberfläche jedoch so groß, daß die Stöße i.allg. unelastisch verlaufen. Es wird daher genügend Energie ausgetauscht, um das Teilchen in der Potentialmulde festzuhalten.

2) Die Adsorptionsenergie eines O_2-Moleküles beträgt ca. 7...8 eV; sie ist damit wesentlich größer als die Dissoziationsenergie (ca. 5 eV).

Ordnung ist (Desorptionsstromdichte ~ Oberflächenkonzentration).

Die dissoziative Adsorption eines 2-atomigen Moleküles kann, wie Fig. 4.1 zeigt, u.U. aktiviert verlaufen. Kurve ① stellt die potentielle Energie des Systems dar, wenn bei Näherung des Moleküles X_2 an die Oberfläche nur van der Waals Kräfte wirken, Kurve ② beschreibt die Wechselwirkung von 2 getrennten Atomen mit der Metalloberfläche. Als allgemeingültigen Zusammenhang für die dissoziative Adsorption eines 2-atomigen Moleküles lesen wir aus Fig. 4.1 ab:

$$Q_{ads}(X_2) = 2\,Q_{des}(X) - D(X_2) \qquad (4.7)$$

Dabei sind $Q_{ads}(X_2)$ die (kalorimetrisch bestimmbare) Adsorptionsenergie des X_2-Moleküles, $Q_{des}(X)$ die Desorptionsenergie eines chemisorbierten X-Atomes und $D(X_2)$ die Dissoziationsenergie des X_2-Moleküls.

Die Chemisorption von Sauerstoff an Wolfram ist jedoch mit ziemlicher Sicherheit ein nichtaktivierter Prozeß. Die einzigen uns bekannten Autoren, die aus ihren Experimenten eine Aktivierungsenergie ableiten, sind Zingerman und Ishchuk [13], [14] sowie Weiershausen [15][1]. Mit unseren Ergebnissen läßt sich die Existenz einer Aktivierungsschwelle nicht vereinbaren: Bei einer aktivierten Adsorption müßte bei konstantem p_{O_2} die zeitliche Anfangssteigung des Bedeckungsgrades $(d\Theta/dt)_o$ wegen des Faktors h_A von Gl. (4.3) exponentiell mit der Temperatur zunehmen. Wie im Abschn. 4.3.2.1 gezeigt wird, erhalten wir bei konstantem p_{O_2} jedoch einen temperaturunabhängigen zeitlichen Anfangsanstieg von Θ. Dasselbe Ergebnis folgt auch aus ähnlichen Messungen von Müller [46].

---

1) Zingerman und Ishchuk bestimmen aus der Elektronenemission die Austrittsarbeitsveränderung eines polykristallinen W-Bandes, das von einem O_2-Molekularstrahl beschossen wird [13]. Aus ihren Ergebnissen schließen sie, daß die Chemisorption von Sauerstoff für T = 300...800 °K ein aktivierter Prozeß ist, der mit einer Änderung des Zustandes der adsorbierten Phase verbunden ist. - Bei der Adsorption von Sauerstoff an der (100)-Ebene einer W-Scheibe [14] finden sie für $\Theta \gtrsim 0{,}5$ eine Aktivierungsenergie $E_A \approx 0{,}05$ eV.
Weiershausen [15] bestimmt aus den Einstellzeiten des Ionenstromes bei der Oberflächenionisation von Kupfer und Silber an Wolfram (T = 1200...2000 °K) bei Sauerstoffeinlaß eine Aktivierungsenergie von ca. 0,4 eV.

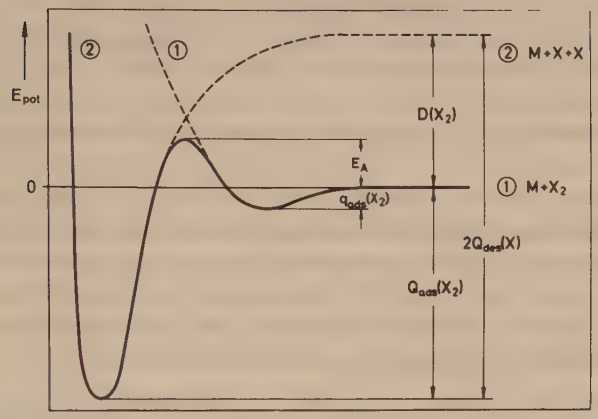


Fig. 4.1: Aktivierte, dissoziative Chemisorption eines zweiatomigen Moleküles X_2: Potentielle Energie des Systems Metall $+X_2$ bzw. Metall +X+X als Funktion des Abstandes r von der Oberfläche (vergl. z.B. [89]). $q_{ads}(X_2)$, $Q_{ads}(X_2)$ = Adsorptionsenergie des Moleküles X_2 bei physikalischer Adsorption bzw. bei Chemisorption; $D(X_2)$ = Dissoziationsenergie für den Prozeß $X_2 \rightarrow 2X$; $Q_{des}(X)$ = Desorptionsenergie eines chemisorbierten X-Atomes; E_A = Aktivierungsenergie für die Chemisorption.

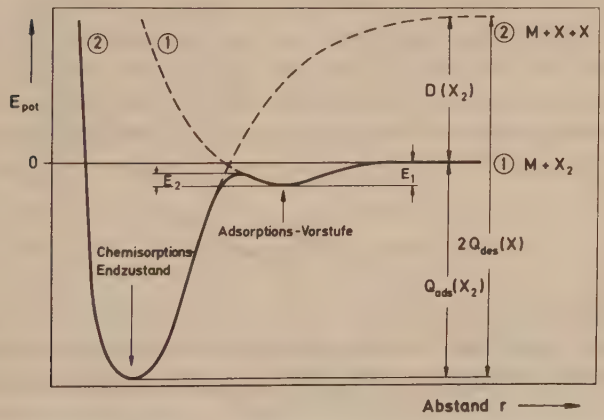


Fig. 4.2: Nichtaktivierte, dissoziative Chemisorption eines zweiatomigen Moleküles X_2 mit Chemisorptionsvorstufe (physikal. Adsorption, schwächere Chemisorption): Potentielle Energie des Systems Metall $+X_2$ bzw. Metall +X+X als Funktion des Abstandes r von der Oberfläche (vergl. z.B. [89]). E_1 = Adsorptionsenergie des Moleküles X_2 in dem Chemisorptions-Vorzustand; E_2 = Energieschwelle zwischen dem Chemisorptions-Vorzustand und dem Chemisorptions-Endzustand; alle übrigen Symbole siehe Unterschrift zu Fig.4.1

Nach [89] kann die Haftwahrscheinlichkeit jedoch auch bei der nichtaktivierten Chemisorption durch einen vorgelagerten, schwächer gebundenen Adsorptionszustand (physikalische Adsorption oder schwächere Chemisorption) u.U. stark beeinflußt werden. Fig. 4.2 zeigt die potentielle Energie des Systems für einen derartigen Fall.

Für die Adsorption von Wasserstoff an Wolfram bei 300 °K wird z.B. die Existenz einer solchen Chemisorptionsvorstufe durch die Untersuchung von Smith und Fite [91] nahegelegt, die eine W-Oberfläche mit einem H_2-Molekularstrahl beschossen und die Winkelverteilung der desorbierenden H_2-Moleküle und H-Atome studierten.

Die quantitative Behandlung dieses Problems stammt von Ehrlich [92], [93]: Die Wahrscheinlichkeiten P_1 und P_2 dafür, daß das Molekül während einer Schwingung aus dem physikalisch adsorbierten Zustand desorbiert bzw. in den Chemisorptions-Endzustand gelangt, sind:

$$P_1 = \exp(-E_1/kT) \tag{4.8}$$

$$P_2 = f(\theta) \cdot \sigma \cdot \exp(-E_2/kT) \tag{4.9}$$

Dabei sind E_1 die Adsorptionsenergie (=Desorptionsenergie) der Moleküle im physikalisch adsorbierten Zustand und E_2 die Energieschwelle, die die Teilchen überwinden müssen, um von dort in den Chemisorptions-Endzustand zu gelangen (vergl. Fig. 4.2). Sind die Schwingungsmoden, die zur Desorption bzw. zur Chemisorption führen, dieselben, dann gilt für die Haftwahrscheinlichkeit H_o bei reiner Oberfläche [1]:

$$H_o = \frac{P_2(o)}{P_1+P_2(o)} = \left[1 + \frac{1}{\sigma} \cdot \exp\left(-\frac{E_1 - E_2}{kT}\right)\right]^{-1} \tag{4.10}$$

Der Kondensationskoeffizient σ läßt sich mit Hilfe der Transition-State-Theorie berechnen; für Sauerstoff werden danach von Hayward und Trapnell [89] folgende σ-Werte angegeben (Voraussetzung: T = 300 °K):

$$\sigma = \begin{cases} 10^{-4} \ldots 3 \cdot 10^{-2} & \text{bei immobilem Übergangszustand} \\ 0{,}12 & \left\{ \begin{array}{ll} \text{bei mobilem Übergangszust.} & \text{einer Rotation} \\ \text{und Verlust:} & \text{keiner Rotation} \end{array} \right. \\ 1 & \end{cases} \tag{4.11}$$

Mit den σ-Werten von Gl. (4.11) berechneten wir nach Gl. (4.10) die in der Tabelle I zusammengestellten Werte für den Haftkoeffi-

1) für $\theta = o$ ist $f(\theta) = 1$

zienten H_o von Sauerstoff an reinem Wolfram. Für die Energiedifferenz E_1-E_2 setzen wir dabei (Fall a-c): E_1-E_2 =: o,2 eV; o,4 eV bzw. o,6 eV.

Tabelle I: Haftkoeffizient H_o von Sauerstoff an reinem Wolfram für verschiedene Temperaturen nach der Transition-State-Theorie. Vorausgesetzt ist eine nichtaktivierte Chemisorption mit einer schwächer gebundenen Adsorptions-Vorstufe (physikal. Adsorption oder schwache Chemisorption).

	E_1-E_2 / eV	T / °K	H_o Übergangszustand immobil	mobil; bei Verlust einer Rotation	mobil; bei Verlust keiner Rotation
a	o,2	8o	1	1	1
		3oo	o,18...o,98	1	1
		1ooo	$1o^{-3}$...o,23	o,55	o,91
		2ooo	$3\cdot1o^{-4}$...o,o9	o,28	o,76
		3ooo	$2\cdot1o^{-4}$...o,o6	o,2o	o,68
b	o,4	8o	1	1	1
		3oo	≈ 1	1	1
		1ooo	$1o^{-2}$...o,76	o,92	o,99
		2ooo	$1o^{-3}$...o,23	o,55	o,91
		3ooo	$5\cdot1o^{-4}$...o,12	o,36	o,82
c	o,6	8o	1	1	1
		3oo	1	1	1
		1ooo	$1o^{-1}$...o,97	o,99	≈ 1
		2ooo	$3\cdot1o^{-3}$...o,5o	o,8o	o,97
		3ooo	$1o^{-3}$...o,23	o,55	o,91

Während der Haftkoeffizient H_o bei der aktivierten Chemisorption wegen des Faktors h_A aus Gl. (4.3) mit wachsender Temperatur größer wird, nimmt er bei der nichtaktivierten Chemisorption mit einer Adsorptions-Vorstufe mit wachsendem T ab, da die Desorption aus diesem Zustand zunimmt. Für den Fall a der Tabelle I kann die Chemisorptions-Vorstufe durch physikalische Adsorption zustande kommen; da die Adsorptionsenergie E_1 für sie jedoch höchstens o,2...o,3 eV betragen kann, muß diese Vorstufe in den Fällen b und c aus einer schwachen Chemisorption bestehen. Aus Tabelle I geht

hervor, daß die Temperaturabhängigkeit von H_o zwischen 1ooo und 3ooo °K bei immobilem Übergangszustand stärker ausgeprägt ist als bei mobilem; sie wird außerdem mit wachsender Energiedifferenz E_1-E_2 schwächer.

Nach Abschnitt 4.2.2.2 erhalten wir bei ca. 95o °K für den Haftkoeffizienten H_o von Sauerstoff an reinem Wolfram einen Wert von ca. o,7. Aus den Ergebnissen des Abschnittes 4.3.2.1 werden wir folgern, daß H_o unabhängig von der Temperatur ist. Vergleichen wir diese experimentellen Resultate mit den Daten der Tabelle I, dann folgt, daß wir keinen Einfluß einer durch physikalische Adsorption gebildeten Chemisorptions-Vorstufe auf den Haftkoeffizienten feststellen können; eine schwache Chemisorption mit relativ großem E_1-E_2 wäre bei mobilem Übergangszustand mit unseren Ergebnissen zwar noch vereinbar, ihre Einführung erscheint uns jedoch recht gezwungen. In diesem Zusammenhang sei auf die Arbeiten von Gomer und Hulm [94], [95] hingewiesen, die aus Feldemissionsuntersuchungen folgern, daß für $T > 5o$ °K der Anteil des physikalisch adsorbierten Sauerstoffes an der Oberflächenbedeckung keine Rolle spielt.

Wir kommen damit zu dem experimentellen Ergebnis für die Adsorptionsrate der Chemisorption von Sauerstoff an Wolfram (vergl. Abschn. 4.2.2.2):

$$j_{ads} = H(\Theta) \cdot j_{O_2} \qquad \text{mit} \qquad (4.2a)$$

$$H(\Theta) =: H_o \cdot f(\Theta) \qquad (4.6a)$$

Der Haftkoeffizient ist insbesondere nur von der Bedeckung, nicht aber von der Temperatur abhängig. Den Wert H_o des Haftkoeffizienten bei reiner Oberfläche und die Funktion $f(\Theta)$ werden wir im Abschnitt 4.2.2.2 experimentell bestimmen.

4.1.2 Die Desorptionsrate

Nach Abschnitt 4.1.1 desorbiert der atomar adsorbierte Sauerstoff atomar. Die Desorption ist also ein Prozeß erster Ordnung, d.h. die Desorptionsstromdichte j_{des} (Desorptionsrate) ist der Oberflächenkonzentration c proportional. Ist P die Desorptionswahrscheinlichkeit je Zeiteinheit, dann gilt (vergl. z.B. [2o]):

$$j_{des} = P \cdot c \qquad (4.12)$$

Für P, bzw. für die mittlere Verweilzeit τ

$$\tau =: 1/P \qquad (4.13)$$

der chemisorbierten Sauerstoffatome gilt die Frenkel-Gleichung [96]:

$$P = \nu_o \cdot \exp(-Q/kT) \quad \text{bzw.} \qquad (4.14a)$$

$$\tau = \tau_o \cdot \exp(Q/kT) \qquad (4.14b)$$

Dabei sind Q die Desorptionsenergie der O-Atome (vergl. Fig. 4.1: $Q_{des}(X) =: Q$) und $\nu_o = 1/\tau_o$ die Frequenz der Schwingung des chemisorbierten Atoms senkrecht zur Oberfläche.

Nach Frenkel [96] soll ν_o von der Größenordnung der Gitter-Schwingungsfrequenz sein und ca. 10^{13} s^{-1} betragen. Da die Desorption stets ein aktivierter Prozeß ist, läßt sich ν_o nach der Transition-State-Theorie [90] berechnen; sie liefert:

$$\nu_o = \frac{kT}{h} \frac{f_*}{f_a} \qquad (4.15)$$

Dabei sind f_a und f_* die Zustandssummen des Atoms im adsorbierten und im aktivierten Zustand [1]. Besitzen beide Zustände die gleiche Anzahl von Freiheitsgraden und gilt für die Schwingungsfrequenz des chemisorbierten Teilchens senkrecht zur Oberfläche: $h\nu \gg kT$ [2], dann ist $f_* = f_a$ und damit:

$$\nu_o = \frac{kT}{h} = \begin{cases} 6{,}3 \cdot 10^{12}\ s^{-1} & \text{für } T = 300\ ^oK \\ 2{,}1 \cdot 10^{13}\ s^{-1} & \text{für } T = 1000\ ^oK \\ 4{,}2 \cdot 10^{13}\ s^{-1} & \text{für } T = 2000\ ^oK \end{cases} \qquad (4.16)$$

Wir werden hierauf im Abschnitt 5.4.2 bei der Diskussion der Ergebnisse der Verweilzeit von Indium an Wolfram zurückkommen.

Ist c_M die Oberflächenkonzentration der Sauerstoffatome bei monoatomarer Bedeckung ($c_M = \Theta \cdot c$), dann erhalten wir aus den Gleichungen (4.12), (4.13) und (4.14b):

$$j_{des} = \frac{c_M \Theta}{\tau_o} \cdot \exp(-Q/kT) \qquad (4.17)$$

Im Gleichgewicht gilt wegen der dissoziativen Adsorption und der atomaren Desorption:

---

1) Abgespalten sind bereits die Nullpunktsenergien, vom aktivierten Zustand (Übergangszustand) außerdem der von der Schwingung senkrecht zur Oberfläche herrührende Term $kT/h\nu$.

2) Die Zustandssumme dieser Schwingung ist dann gleich 1.

$$2\, j_{ads} = j_{des} \tag{4.18}$$

Im Nichtgleichgewicht wird die zeitliche Änderung der Sauerstoff-Oberflächenkonzentration gegeben durch:

$$\dot{c} = 2j_{ads} - j_{des} \tag{4.19}$$

Mit der Abkürzung:

$$t^* =: \frac{c_M}{2H_o j_{O_2}} = \frac{c_M \sqrt{2\pi m k T_W}}{2H_o\, p_{O_2}} = \frac{c_M\ cm^2\ s}{H_o \cdot 7{,}2 \cdot 10^{20} \cdot p_{O_2}/Torr} \tag{4.20}$$

erhalten wir unter Berücksichtigung der Gl. (4.2a), (4.6a) und (4.12) aus Gl. (4.19):

$$\dot{\theta} = \frac{1}{t^*} \cdot f(\theta) - \dot{\theta} \cdot P(\theta) \tag{4.21}$$

Die Funktion $f(\theta)$ wird im Abschnitt 4.2.2.2 experimentell bestimmt. Die Desorptionswahrscheinlichkeit P ist gemäß Gl. (4.14a) über die Desorptionsenergie Q und den praeexponentiellen Faktor ν_o von der Bedeckung abhängig.

4.2 Der Haftkoeffizient und seine Abhängigkeit von der Bedeckung

4.2.1 Diskussion der Literaturangaben zu H_o und c_M

4.2.1.1 H_o-Literaturwerte

Über den Haftkoeffizienten H_o von Sauerstoff an reinem Wolfram sind eine ganze Reihe direkt gemessener und indirekt gewonnener Daten bekannt: Morrison und Roberts [97] bestimmten die Adsorptionsrate von Sauerstoff an einem Wolframdraht bei 300 °K durch Messung der zeitlichen Änderung des Neon-Akkomodationskoeffizienten α während der Sauerstoffadsorption. Setzt man eine lineare Beziehung zwischen α und θ voraus, dann erhält man aus ihrem Anfangsanstieg von $\alpha(t)$: $\frac{(d\theta/dt)_o}{p_{O2}} \approx 1{,}7/nTorr\,h$. Mit den Gl. (4.32) und (4.20) folgt daraus, wenn man $c_M = 1{,}45 \cdot 10^{15}\ cm^{-2}$ annimmt [1]: $H_o = 0{,}95$.

1) Nach Morrison und Roberts [97] sollen 92% der Oberflächenplätze von atomarem, die restlichen 8% von molekularem Sauerstoff besetzt sein. Bei der Berechnung von $(d\theta/dt)_o$ gingen wir im Gegensatz zu den Verfassern davon aus, daß der gesamte Sauerstoff atomar adsorbiert ist. – $c_M = 1{,}45 \cdot 10^{15} cm^{-2}$ geht unter der gleichen Annahme aus einer anderen Arbeit eines der beiden Autoren [103] hervor (vergl. Abschn. 4.2.1.2).

Aus feldionenmikroskopischen Untersuchungen folgern George und Stier [98] für T = 2o °K: H(Θ) ≡ 1. Eine Θ-Abhängigkeit tritt nicht auf, da sich bei 2o °K auf der chemisorbierten Schicht eine bewegliche, physikalisch adsorbierte Schicht befindet. Für T = 3oo °K, wo diese zweite Schicht fehlt, erhalten sie $H_o \approx$ o,7 und eine Θ-Abhängigkeit von H gemäß dem Langmuir-Postulat.

Aus den Arbeiten von E. W. Müller [99], Kisliuk [1oo], Schissel und Trulson [4] sowie Singleton [5] geht hervor, daß bei hohen Temperaturen ($T \gtrsim$ 25oo °K) jedes auftreffende O_2-Molekül mit der Wolfram-Oberfläche reagiert [1]. Da diese bei hohen Temperaturen rein ist, folgt daraus $H_o \approx 1$.

Aus den Flash-Desorptionsmessungen von Mc. Caroll [1] nach Sauerstoffadsorption bei 3oo °K läßt sich $H \approx 1$ für Θ = o...ca. o,3 berechnen. - Schlier [49], auf dessen Messungen wir noch näher eingehen werden, erhält bei 3oo °K und reiner Oberfläche $H_o \approx$ o,65 (u.E.: o,65...o,8); aus der von ihm angegebenen, auf O_2 bezogenen Pumpwirkung des heißen Wolfram-Bandes ($T \gtrsim$ 2ooo °K) erhalten wir $H_o \gtrsim$ o,8 [2].

Aus den zitierten Arbeiten geht hervor, daß der Haftkoeffizient von Sauerstoff an reinem Wolfram sowohl bei 3oo °K als auch für $T \gtrsim$ 2ooo °K einen Wert von o,7...1 besitzt. Im Gegensatz dazu geben Becker [11], [12] H_o=o,14, Eisinger [1o1] H_o= o,25 sowie Ageev und Ionov [1o2] H_o= o,14 an.

---

1) Müller [99] und Kisliuk [1oo] nehmen dabei an, daß es sich bei dieser Reaktion um Oxydbildung handelt. Schissel und Trulson [4] messen die im Temperaturgleichgewicht auftretenden Desorptionsprodukte einer von O_2 umgebenen W-Oberfläche als Funktion der Temperatur; für $T \gtrsim$ 2850 °K finden sie, daß die O-Desorptionsrate etwa gleich $2 \cdot j_{O_2}$ ist. - Singleton [5] schließt aus der auf O_2 bezogenen Pumpwirkung seines glühenden W-Bandes in Gegenwart einer Ag-Oberfläche, daß der Dissoziationsgrad von O_2 ca. 99 % beträgt.

2) Im Gegensatz zu Schlier führen wir diese Pumpwirkung nicht auf Oxydbildung, sondern auf $O_2 \rightarrow 2O$-Umwandlung zurück (vergl. Anhang 1). Berücksichtigt man, daß die desorbierenden O-Atome wieder zu O_2 rekombinieren können, dann stellt der aus der Pumpwirkung folgende Wert von o,8 die untere Grenze für H_o dar.

4.2.1.2 c_M-Literaturwerte

Auch über die maximale Sauerstoffoberflächenkonzentration c_M liegen eine ganze Reihe von Daten vor: Roberts [103] berechnet bei seinen kalorimetrischen Messungen der Adsorptionswärme von Sauerstoff an einem W-Draht die jeweils adsorbierte Menge aus der Druckabnahme bei der Adsorption. Bei Sättigung erhält er (vergl. Fußnote 1 auf Seite 36): $c_M = 1{,}45 \cdot 10^{15}$ O-Atome/cm^2.

Johnson [104] gibt an, daß die Oberfläche gealterter Wolfram-Bänder zu etwa je 50 % aus (100)- und (110)-Ebenen bestehen soll; wird pro W-Oberflächenatom ein O-Atom adsorbiert, so folgt daraus: $c_M = 1{,}22 \cdot 10^{15}$ O-Atome/cm^2.

Aus den bereits genannten Arbeiten von Eisinger [101], Becker [11], [12] und Schlier [49] sind folgende experimentell bestimmte c_M-Werte zu entnehmen:

$c_M =$
- $1{,}23 \cdot 10^{15}$ O-Atome/cm^2: Eisinger (W-Einkristallband mit (113)-Ebenen)
- $1 \ldots 1{,}2 \cdot 10^{15}$ " : Becker (gealtertes, polykr. W-Band; es besteht aus (311)- und (411)-Ebenen)
- $1{,}14 \cdot 10^{15}$ " : Schlier (polykristallines W-Band)

Zingerman und Ishchuk [14] geben an, daß bei der Adsorption von Sauerstoff an der (110)-Ebene von Wolfram nur der Bindungstyp W-O auftritt; sie folgern daher: $c_M(110) = 1{,}4 \cdot 10^{15}$ O-Atome/cm^2. Bei der Adsorption an der (100)-Ebene finden sie [105] W-2O- und W-3O-Komplexe in etwa gleicher Häufigkeit, woraus sie schließen: $c_M(100) = 2{,}5 \cdot 10^{15}$ O-Atome/cm^2.

Nach Flash-Desorptionsmessungen von Ptushinskii und Chuikov an einem polykristallinen Wolfram-Band bei $p_{O_2} \approx 10^{-7}$ Torr [6] wird die maximale Sauerstoff-Oberflächenkonzentration nicht bei 300 °K, sondern bei ca. 1150 °K erreicht. Die Autoren geben an, daß dort $1{,}2 \cdot 10^{15}$ O-Atome/cm^2 in atomarer Form und zusätzlich $2{,}2 \cdot 10^{15}$ O-Atome/cm^2 in Form von Oxyden auf der Oberfläche gebunden sind; für die gesamte Sauerstoffoberflächenkonzentration erhalten sie

bei 1150 °K also $3,4 \cdot 10^{15}$ O-Atome/cm^2, bei 300 °K dagegen bloß $(1,2+0,95) \cdot 10^{15}$ O-Atome/cm^2 = $2,15 \cdot 10^{15}$ O-Atome/cm^2. Ähnliche Ergebnisse finden diese Autoren auch an W-Einkristallbändern [106]. Für die (110)-Ebene geben sie an, daß das Maximum der Gesamt-Sauerstoffoberflächenkonzentration bei ca. 1100 °K liegt, wo $7 \cdot 10^{14}$ O-Atome/cm^2 in atomarer Form und weitere $1,2 \cdot 10^{15}$ O-Atome/cm^2 in Form von Oxyden adsorbiert sind, so daß $c_M(110) \approx 1,9 \cdot 10^{15}$ O-Atome/cm^2 ist. Für T = 300...500 °K sollen sich dagegen nur $(7+5) \cdot 10^{14}$ O-Atome/cm^2 auf der Oberfläche befinden. Für die (100)-Ebene liegt das Maximum bei ca. 950...1000 °K und beträgt $(9+9) \cdot 10^{14}$ O-Atome/cm^2 = $1,8 \cdot 10^{15}$ O-Atome/cm^2. - Zweifelt man jedoch die Absolutbestimmung dieser Autoren an und rechnet statt dessen die angegebenen Relativwerte des Ionenstromes der Desorptionsprodukte analog zu Mc. Caroll [1] und Schissel und Trulson [4] in Absolutwerte um, dann erhält man z.B. für die polykristalline W-Oberfläche: $1,21...1,23 \cdot 10^{15}$ O-Atome/cm^2 für T = 300... 1150 °K.

4.2.2 Experimentelle Bestimmung der Bedeckungsabhängigkeit des Haftkoeffizienten

4.2.2.1 Meßprinzip und Ergebnisse anderer Autoren

Die Bedeckungsabhängigkeit des Haftkoeffizienten H von Sauerstoff an Wolfram wurde von Schlier [49], Becker [11], Eisinger [101] sowie von Ageev und Ionov [102] untersucht; die dabei erzielten Ergebnisse weichen jedoch so stark voneinander ab, daß es uns wichtig schien, diese Messungen zu wiederholen.

Wir benutzten das gleiche Verfahren, das von den ersten drei der oben genannten Autoren angewandt wurde: Durch ein dynamisches Gleichgewicht zwischen O_2-Einlaß und Abpumpen wird im Rezipienten ein Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} von ca. 10^{-7} Torr eingestellt. Nachdem man zunächst die Oberfläche des Wolframbandes durch Glühen ($T > 2500$ °K) gereinigt hat, wird zur Zeit $t = 0$ plötzlich die Temperatur des Bandes auf einen Wert erniedrigt, für den die Desorption vernachlässigt werden kann ($T < 1000$ °K). Der auf die zunächst reine W-Oberfläche treffende Sauerstoff bleibt z.T. an ihr haften; das W-Band wirkt daher während der Adsorption als Pumpe, deren

Saugvermögen $S_B(t)$ mit wachsender Oberflächenbedeckung abnimmt. Aus der Messung von $p_{O_2}(t)$ kann man den Haftkoeffizienten und die Oberflächenkonzentration als Funktionen der Zeit und daraus schließlich $H(\Theta)$ bestimmen.

Während Becker [11] und Eisinger [1o1] den zeitlichen Druckverlauf mit einer Alpert-Röhre bestimmten [1)], benutzten Schlier [49] und wir dazu ein Massenspektrometer. In Fig. 4.3 sind die bei 3oo °K

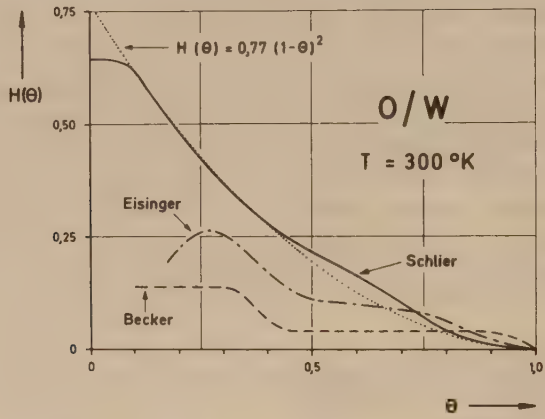


Fig. 4.3: Haftkoeffizient H für Sauerstoff an Wolfram bei 3oo °K in Abhängigkeit von der Bedeckung Θ nach Schlier [49], Eisinger [1o1] und Becker [11]. Die punktierte Kurve stellt die Funktion $H(\Theta) = o{,}77 \cdot (1 - \Theta)^2$ dar, die u. E. als gute Näherung für das Schliersche Ergebnis benutzt werden kann.

1) Über die bei der O_2-Druckmessung mit einer Alpert-Röhre auftretenden Probleme wird im Anhang 1 ausführlich diskutiert. Hält man p_{O_2} durch ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Nachlieferung und Abpumpen aufrecht, dann ist der Fehler bei statischer Druckmessung und großem Saugvermögen (also großer Nachlieferung) nicht groß, auch dann nicht, wenn durch C-Verunreinigungen der W-Kathode CO und CO_2 als Reaktionsprodukte mit O_2 auftreten. Er kann durch Vergleichsmessungen mit N_2-Einlaß eindeutig angegeben werden.
Ändert sich der Sauerstoffpartialdruck jedoch zeitlich, dann treten - wie Redhead [1o7] und Singleton [5] gezeigt haben und wir aus eigenen Erfahrungen bestätigen können - wesentlich größere Fehler auf.
Becker und Eisinger verfolgen aber gerade die zeitliche Druckänderung während der Sauerstoffadsorption mit einer Alpert-Röhre. Um den Adsorptions-Pumpeffekt des W-Bandes genauer bestimmen zu können, arbeiten sie außerdem mit einem sehr kleinen Pumpen-Saugvermögen (ca. o,3 l/s).
Bei Becker kommt noch hinzu, daß er die adsorbierte Menge aus zusätzlichen Flash-Messungen bestimmt; der mit einer Alpert-Röhre gemessene Druckanstieg beim Hochheizen eines W-Bandes ist aber sicher kein geeignetes Maß für die Sauerstoffoberflächenkonzentration.

von den zuletzt genannten 3 Autoren gewonnenen Ergebnisse zusammengefaßt: Die Schliersche Kurve läßt sich - abgesehen von dem konstanten Anfangsstück für kleinere Θ - u.E. in guter Näherung durch: $H(\Theta) = (o{,}75 \ldots o{,}8o) \cdot (1-\Theta)^2$ wiedergeben. Becker gibt dagegen an, daß $H(\Theta)$ für $\Theta = o \ldots o{,}3$ konstant gleich o,14 ist, bei $\Theta \approx o{,}4$ stark abfällt und für $\Theta = o{,}5 \ldots o{,}9$ ("zweite Schicht") wieder einen konstanten Wert, nämlich o,o4, annimmt. Auch Eisinger mißt ein solches zweistufiges Verhalten des Haftkoeffizienten mit Werten von ca. o,25 [1)] und ca. o,1. Ageev und Ionov [1o2] bestimmen $H(\Theta)$ aus massenspektrometrischen Flash-Desorptionsmessungen, die bei Variation der Sauerstoffexposition bei 3oo °K durchgeführt wurden. Als Desorptionsprodukt finden sie dabei molekularen Sauerstoff (Sekundärprodukt von den Wänden?). Nach den Messungen dieser Autoren soll der Haftkoeffizient wie bei Becker für $\Theta = o \ldots$ ca. o,4 konstant gleich o,14 sein und für größere Θ ca. o,o7 betragen. - In der Literatur wird meist das Beckersche $H(\Theta)$-Ergebnis benutzt, was u. E. die Verhältnisse jedoch nicht richtig beschreibt.

Bei unseren $H(\Theta)$-Bestimmungen wurde die Oberflächen-Ionenquelle des Massenspektrometers durch eine Elektronenstoß-Ionenquelle ersetzt und der p_{O_2} proportionale Ionenstrom $I^+_{O_2}$ der Masse 32 am Auffänger gemessen. Die dabei eingesetzte Elektronenkanone ruft jedoch wegen der O_2-Dissoziation an ihrem glühenden Wolframdraht nach Anhang 1.6 eine auf O_2 bezogene Pumpwirkung mit dem Saugvermögen S_K hervor. Beim Betrieb der Elektronenstoß-Ionenquelle ist daher das Saugvermögen S_P der Diffusionspumpe für O_2 am Orte des Rezipienten stets durch $(S_P + S_K)$ zu ersetzen. Diese Summe beträgt bei uns normalerweise 9,7 l/s + o,7 l/s = 1o,4 l/s (vergl. Anhang 1.5 und 1.6).

Das für diese Messungen benutzte Wolframband war o,7 mm breit und 25 mm lang; seine beidseitige Oberfläche betrug also $F_B = o{,}35$ cm^2. Das durch Adsorption am reinen W-Band hervorgerufene, anfängliche Saugvermögen $S_B(o)$ beträgt nach Abschnitt 4.2.2.2 ca. 2,7 l/s; es ist also erheblich kleiner als unser $S_P + S_K$. Um den Pumpeffekt der W-Oberfläche genauer bestimmen zu können, ist es zweckmäßig, S_P durch Drosseln der Pumpventile zu reduzieren. Schlier [49] arbeitet mit $S_P + S_K \approx$ o,45 l/s + o,35 l/s = o,7o l/s; Eisinger [1o1] gibt S_P = o,15...o,35 l/s an, berücksichtigt dabei jedoch nicht die

1) Das Maximum der $H(\Theta)$-Kurve in Fig. 4.3 schreibt Eisinger der Trägheit der Temperatureinstellung zu.

Pumpwirkung des heißen W-Drahtes seiner Alpert-Röhre. Eine derart starke Reduktion von S_P erscheint uns aus zwei Gründen nicht vorteilhaft:

a) Das Saugvermögen S_K der Elektronenkanone ist nach Anhang 1.6 von p_{O_2} abhängig. Ist $S_P+S_K \ll S_B(o)$, dann ändert sich p_{O_2} und damit auch S_K während des Adsorptionsvorganges nicht unerheblich, was über Gl. (4.22) zu Fehlern bei der Auswertung führt. Diese können nur dann vernachlässigt werden, wenn die Änderung ΔS_K des Saugvermögens der Kanone während der $p_{O_2}(t)$-Messung klein gegen $S_P + \overline{S}_K$ ist. Bei einer Druckänderung von mehr als einer Zehnerpotenz ist diese Voraussetzung nach Anhang 1.6 jedoch nicht erfüllt.

b) Der Sauerstoffdruck wird durch ein dynamisches Gleichgewicht aufrecht erhalten. Da bei kleinem S_P auch die O_2-Nachlieferung gering ist, kann sich die Zusammensetzung des Gases nach Anhang 1.2...1.4 durch chemische Reaktionen an den glühenden W-Oberflächen (Elektronenkanone, W-Testband während der Reinigung durch Glühen) verändern. Dabei wird insbesondere die $O_2 \rightarrow 2O$-Umwandlung eine Rolle spielen. Der atomare Sauerstoff wird nach Anhang 1.6 und 1.7 zwar zum größten Teil an den Wänden haften bleiben; ist jedoch $S_K \gtrsim S_P$, dann wird man den O-Anteil am Gesamtdruck nicht mehr vernachlässigen können.

Durch Drosseln der Pumpenventile führten wir unsere Messungen daher bei $S_P + S_K = 2{,}6$ l/s + o,7 l/s = 3,3 l/s durch.

Sind V das Volumen des Rezipienten (bei uns: V = 7,4 l), $S_B(t)$ das Saugvermögen des Wolframbandes während der Adsorption und $p_{O_2}(Gl.)$ der sich nach Erreichen der Sättigungsoberflächenkonzentration einstellende Gleichgewichtswert von p_{O_2}, dann gilt:

$$\dot{p}_{O_2}(t) \cdot V = p_{O_2}(Gl) \cdot (S_P+S_K) - p_{O_2}(t) \cdot \left[S_P+S_K+S_B(t) \right] \quad , \quad \text{also:}$$

$$S_B(t) = \frac{p_{O_2}(Gl) - p_{O_2}(t)}{p_{O_2}(t)} \cdot (S_P + S_K) - \frac{V}{p_{O_2}(t)} \frac{d\left[p_{O_2}(t)\right]}{dt} \qquad (4.22)$$

Wenn man die Desorption bei der gewählten Adsorptionstemperatur des W-Bandes (bei uns: ca. 950°K) vernachlässigen kann, dann ist der Haftkoeffizient H(t) proportional zu $S_B(t)$. Berücksichtigt man,

daß eine Fläche F_B, an der alle auftreffenden O_2-Moleküle haften bleiben, bei $T_{Gas} = T_{Wand} = 300\ ^oK$ ein Saugvermögen von $F_B \cdot 11{,}1$ l/(s cm^2) besitzt, dann gilt:

$$H(t) = \frac{S_B(t)}{F_B \cdot 11{,}1\ \text{l/(s cm}^2\text{)}} \qquad (4.23)$$

Für die Sauerstoffoberflächenkonzentration c(t) (O-Atome je Flächeneinheit) folgt:

$$c(t) = 2 \cdot \int_0^t j_{O_2}(t) \cdot H(t)\,dt \qquad (4.24)$$

$$= \frac{6{,}44 \cdot 10^{19}}{1\ \text{Torr} \cdot F_B} \cdot \left\{ (S_P + S_K) \cdot \int_0^t \left[p_{O_2}(Gl) - p_{O_2}(t) \right] dt + V \cdot \left[p_{O_2}(o) - p_{O_2}(t) \right] \right\}$$

Dabei ist $p_{O_2}(o)$ der Sauerstoffpartialdruck zur Zeit $t = o$, zu der die Temperatur des W-Bandes von 2700 ^oK auf die Adsorptionstemperatur erniedrigt wurde; $p_{O_2}(o)$ ist identisch mit dem Gleichgewichtswert von p_{O_2} bei heißem Wolframband.

Nach Gl. (4.22) geht in die Bestimmung des Saugvermögens $S_B(t)$ des W-Bandes nur die relative Änderung von p_{O_2} ein; dasselbe gilt nach Gl. (4.23) auch für die Bestimmung des Haftkoeffizienten H(t). Beide lassen sich also aus der Relativmessung des Ionenstromes $I^+_{O_2}(t)$ ermitteln. Die Berechnung der Sauerstoffoberflächenkonzentration c(t) nach Gl.(4.23) setzt dagegen die Kenntnis des Absolutwertes von p_{O_2} voraus, der mit einer Alpert-Röhre bestimmt wurde (vergl. Anhang 1) [1]. Die Genauigkeit unserer H(t)-Bestimmung beträgt ca. 5 %, die unserer c(t)-Bestimmung dagegen nur ca. 10 %.

4.2.2.2 Ergebnisse eigener Messungen

In Fig. 4.4 ist die von uns gemessene zeitliche Einstellung des

1) Dabei wurden die auf O_2 bezogenen Saugvermögen der Elektronenkanone (K) und der Alpert-Röhre (R) berücksichtigt. Ist $p_{O_2}(K)$ der Sauerstoffpartialdruck bei ausgeschalteter Alpert-Röhre und in Betrieb befindlicher Elektronenkanone (Betriebsfall bei unseren H(t)-Messungen), $p_{Anz}(R)$ die Druckanzeige bei eingeschalteter Alpert-Röhre und ausgeschalteter Elektronenkanone, dann gilt bei dem für diese Experimente auf 2,6 l/s reduzierten Pumpensaugvermögen und einem Druck von ca. 10^{-7} Torr: $p_{O_2}(K) \approx 1{,}4 \cdot p_{Anz}(R)$.

Sauerstoffpartialdruckes nach Temperaturerniedrigung von 2700 auf ca. 950 °K für $p_{O_2}(Gl.) = 127$ nTorr dargestellt. Wegen der auf O_2 bezogenen "chemischen" Pumpwirkung des heißen W-Bandes (Dissoziation von O_2) ist $p_{O_2}(o)$ erheblich kleiner als $p_{O_2}(Gl.)$ bei der Adsorptionstemperatur. Zur Zeit t = o hört die chemische Pumpwirkung auf; das Wolframband pumpt jetzt durch Adsorption [1]. Bei reiner Oberfläche ist dieser Pumpeffekt zunächst größer als der chemische, da letzterer wegen der teilweisen Rekombination der desorbierenden O-Atome nicht den durch H_o bestimmten Maximalwert erreicht (vergl. Anhang 1.6). Der Sauerstoffpartialdruck sinkt daher anfangs unter den Gleichgewichtswert $p_{O_2}(o)$ des heißen Bandes. Nach ca. 2,5 s durchläuft p_{O_2} ein Minimum ($p_{O_2}(min) \approx o{,}56\ p_{O_2}(Gl.)$) und steigt dann mit wachsender Bedeckung zunächst stark, später langsamer auf $p_{O2}(Gl.) = 127$ nTorr an.

Die aus dieser $p_{O_2}(t)$-Kurve über die Gl. (4.22)...(4.24) erhaltenen Ergebnisse für H(t) und c(t) sind in Figur 4.5 dargestellt (linker Ordinatenmaßstab). Außerdem ist die der Sauerstoffexposition $\int_o^t j_{O_2}(t)dt$ der Wolframoberfläche proportionale Größe $\int_o^t p_{O_2}(t)dt$ als Funktion der Zeit nach der Temperaturerniedrigung aufgetragen (rechter Ordinatenmaßstab); sie wächst, solange $p_{O_2}(t)$ wegen der Adsorptionspumpwirkung noch klein ist, langsamer als später, wo sie für $p_{O_2} = p_{O_2}(Gl.)$ schließlich linear mit t ansteigt.

Als Mittelwert vieler Messungen erhielten wir für den Haftkoeffizienten H_o bei reiner W-Oberfläche:

$$H_o = o{,}7 \pm o{,}o5 \qquad (4.25)$$

und für die maximale Sauerstoff-Oberflächenkonzentration c_M:

$$c_M = 2 \cdot \int_o^\infty j_{O_2}(t) \cdot H(t)dt = (1{,}1 \pm o{,}1) \cdot 1o^{15}\ O\text{-Atome/cm}^2 \qquad (4.26)$$

---

1) Während die O_2-Dissoziation am heißen W-Band zunächst nur eine auf O_2 bezogene Pumpwirkung darstellt, handelt es sich bei der Adsorption um einen echten Pumpprozeß. Die O_2-Dissoziation kann jedoch (vergl. Anhang 1.7) infolge Wandadsorption der desorbierenden O-Atome auch zur Erniedrigung des Totaldruckes beitragen.

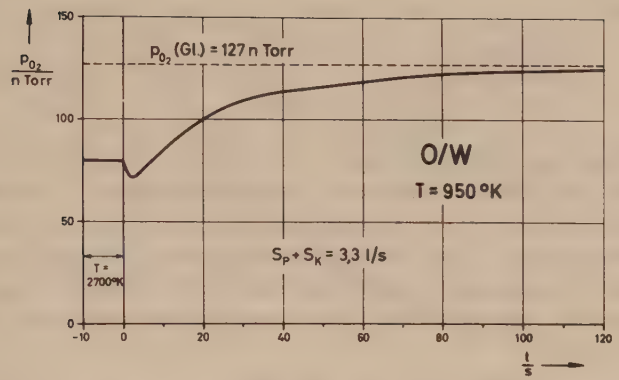


Fig. 4.4: Zeitliche Einstellung des Sauerstoffpartialdruckes p_{O_2} während der Sauerstoffadsorption an einem Wolframband von o,35 cm^2 Oberfläche (Adsorptions-Pumpwirkung) nach Temperaturerniedrigung von 2700 °K auf 950 °K (Umzeichnung eines Schreiberstreifens)

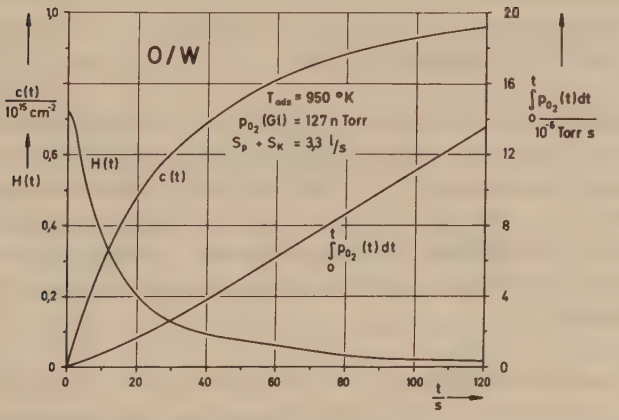


Fig. 4.5: Haftkoeffizient H und Oberflächenkonzentration c von Sauerstoff an Wolfram (linker Ordinatenmaßstab) sowie die der Sauerstoffexposition proportionale Größe $\int_0^t p_{O_2}(t)dt$ (rechter Ordinatenmaßstab) als Funktionen der Zeit nach Temperaturerniedrigung von 2700 °K auf 950 °K; berechnet aus der Meßkurve der Fig. 4.4

Für die durch Gl. (4.2o) definierte Größe t^* folgt mit diesen Ergebnissen:

$$t^* =: \frac{c_M}{2\, j_{O_2}\, H_o} = \frac{2{,}2 \cdot 1o^{-6}\,s}{p_{O_2}/Torr} \qquad (4.2oa)$$

Durch Kombination der H(t)- und c(t)-Kurven läßt sich über c_M schließlich die Abhängigkeit des Haftkoeffizienten H von der Sauerstoffbedeckung $\Theta = c/c_M$ angeben; die von uns für 3 verschiedene p_{O_2}(Gl.)-Werte erhaltenen Ergebnisse sind in Fig. 4.6 zusammengestellt (ausgezogene Kurve mit vollen Kreisen; offene Dreiecke; offene Kreise). Die gestrichelt eingezeichnete Kurve stellt die Funktion:

$$H(\Theta) = o{,}7 \cdot (1-\Theta)^2 \qquad (4.27)$$

dar, die als gute Näherung für unsere Ergebnisse benutzt werden kann.

Unsere Messungen bestätigen den ebenfalls massenspektrometrisch bestimmten H(Θ)-Verlauf von Schlier [49] (vergl. Fig. 4.3), sie stehen jedoch im Widerspruch zu den Resultaten von Becker [11], Eisinger [1o1] und Ageev et al. [1o2].

Zusammen mit der aus Abschnitt 4.3.2.1 folgenden Temperaturunabhängigkeit von H_o legt das bei 95o °K gewonnene H(Θ)-Ergebnis (4.27) durch Vergleich mit den theoretischen Betrachtungen des Abschnittes 4.1.1 den Schluß nahe, daß die Chemisorption von Sauerstoff an Wolfram ein nichtaktivierter, dissoziativ verlaufender Prozeß ist, der nicht durch eine Chemisorptions-Vorstufe beeinflußt wird.

Fig. 4.7 zeigt als ausgezogene Kurve die von uns für T ≈ 95o °K und p_{O_2}(Gl.) = 127 nTorr erhaltene Abhängigkeit des Sauerstoffbedekkungsgrades Θ von der Größe $\int_o^t p_{O_2}(t)dt$. Die punktierte Kurve gibt zum Vergleich das entsprechende Resultat von Schlier an. Die Kurven stellen praktisch Θ(t) bei konstantem p_{O_2} und vernachlässigbarer Desorption dar.

Für die zeitliche Änderung der Oberflächenkonzentration gilt unter diesen Voraussetzungen:

$$\dot{c}(t) = 2\, j_{O_2} \cdot H(t) \qquad (4.28)$$

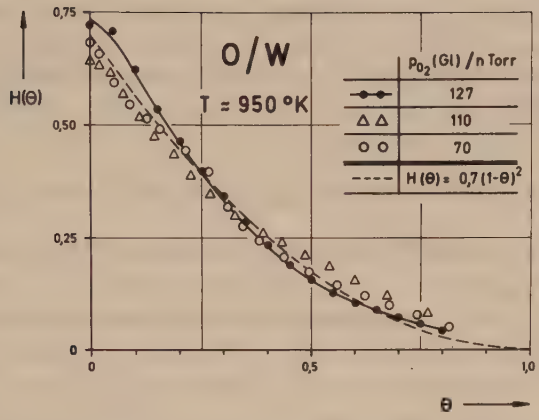


Fig. 4.6: Haftkoeffizient H für Sauerstoff an Wolfram bei 950 °K als Funktion der Bedeckung Θ für drei verschiedene Sauerstoffpartialdrücke. Die gestrichelte Kurve stellt die Funktion $H(\Theta) = 0{,}7 \cdot (1-\Theta)^2$ dar.

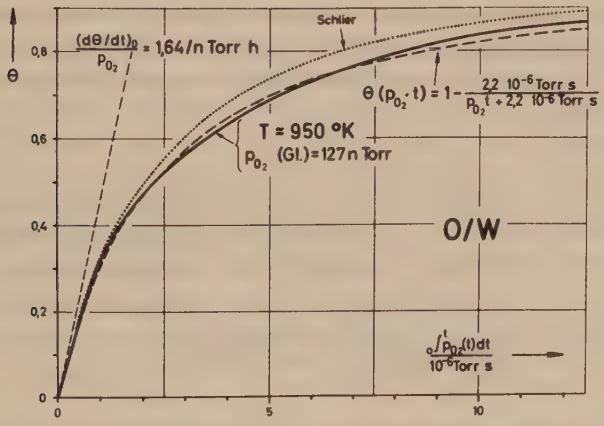


Fig. 4.7: Sauerstoffbedeckungsgrad Θ der W-Oberfläche als Funktion der der Sauerstoffexposition proportionalen Größe $\int p_{O_2}(t)dt$ bei vernachlässigbarer Desorption.
ausgezogene Kurve: Unser aus der Meßkurve der Fig. 4.4 erhaltenes Ergebnis (T = 950°K)
punktierte Kurve: Ergebnis von Schlier [49]. (T=300 °K)
gestrichelte Kurve: aus $H(\Theta) = 0{,}7(1-\Theta)^2$ berechneter Zusammenhang der Gl. (4.31).

Mit Gl. (4.27) und der Abkürzung t^* aus Gl. (4.2o) erhalten wir:

$$\dot{\theta} = \frac{1}{t^*} \cdot (1 - \theta)^2 \qquad (4.29)$$

Mit der Anfangsbedingung $\theta(o) = o$ lautet die Lösung dieser Differentialgleichung:

$$\theta(t) = 1 - t^*/(t+t^*) \qquad (4.3o)$$

Nach Erweitern des Bruches mit p_{O_2} folgt mit t^* aus (4.2oa):

$$\theta(p_{O_2} \cdot t) = 1 - 2{,}2 \cdot 1o^{-6} \text{ Torr s} / (p_{O_2} t + 2{,}2 \cdot 1o^{-6} \text{ Torr s}) \qquad (4.31)$$

Die durch Gl. (4.31) beschriebene Funktion ist in Fig. 4.7 als gestrichelte Kurve eingezeichnet. - Für den zeitlichen Anfangsanstieg des Bedeckungsgrades bei konstantem p_{O_2} erhalten wir speziell [1]:

$$\frac{(d\theta/dt)_o}{p_{O_2}} = \frac{1}{p_{O_2} \cdot t^*} = o{,}46/\mu \text{Torr s} = 1{,}64/\text{nTorr h} \qquad (4.32)$$

Bei höheren Temperaturen wird die zeitliche Änderung der Sauerstoffoberflächenkonzentration c gemäß Gl.(4.19) durch Konkurrenz zwischen Adsorption und Desorption bestimmt. Mit unserem $H(\theta)$-Ergebnis (4.27) lautet jetzt die Differentialgleichung (4.21) von Abschnitt 4.1.2:

$$\dot{\theta} = (1-\theta)^2/t^* - \theta \cdot P(\theta) \qquad (4.21a)$$

Ist die Desorptionswahrscheinlichkeit P nicht von der Bedeckung abhängig, dann läßt sich die Lösung von Gl. (4.21a) geschlossen angeben; mit der Anfangsbedingung $\theta(o) = o$ lautet sie:

$$\theta(t) = \theta(\text{Gl.}) \frac{1 - \exp(-Wt/\tau)}{1 - \frac{2\tau/t^* - (W-1)}{2\tau/t^* + (W+1)} \cdot \exp(-Wt/\tau)} \qquad (4.33)$$

Dabei sind:

$$W =: \sqrt{1 + 4\tau/t^*} \qquad \text{und} \qquad (4.34)$$

$$\theta(\text{Gl.}) = 1 - \frac{t^*}{2\tau}\left(\sqrt{1 + 4\tau/t^*} - 1\right) = 1 - \left[\sqrt{\left(\frac{t^*}{2\tau} + 1\right)^2 - 1} - t^*/2\tau\right] \qquad (4.35)$$

1) (4.32) gilt auch bei Adsorption mit gleichzeitiger Desorption.

Im Abschnitt 4.3.3 wird jedoch gezeigt, daß obige Annahme über P nicht richtig ist. Gleichung (4.35) für den Gleichgewichtswert von Θ ist jedoch auch dann noch gültig, wenn die Desorptionswahrscheinlichkeit von Θ abhängt. Die Auflösung von Gl. (4.35) nach τ (einfacher: Auflösung von Gl. (4.21a) mit $\dot{\Theta} = o$ nach τ) liefert:

$$\tau = t^* \cdot \Theta(\text{Gl.})/(1-\Theta(\text{Gl.}))^2 \qquad (4.36)$$

Bei bekanntem p_{O_2} läßt sich die Verweilzeit τ für Sauerstoff an Wolfram nach Gl.(4.36) aus der Messung des Gleichgewichtswertes der Sauerstoffbedeckung Θ(Gl.) bestimmen.

4.3 Untersuchung der Chemisorption von Sauerstoff an Wolfram mit Hilfe der Oberflächenionisation von Indium; Desorptionsenergie als Funktion der Bedeckung

In diesem Abschnitt werden wir über Ergebnisse der Chemisorption von Sauerstoff an Wolfram berichten, die mit Hilfe der Oberflächenionisation von Indium gewonnen wurden. Die durch Adsorption von Sauerstoff hervorgerufene Austrittsarbeitserhöhung $\Delta\Phi$ der W-Oberfläche wird gemäß Abschnitt 3.2 aus der Temperaturabhängigkeit des Ionisierungsgrades α und parallel dazu mit dem im Abschnitt 3.3 beschriebenen Kontaktspannungsverfahren bestimmt. Aus dem Vergleich von $\Delta\Phi(t)$ bei vernachlässigbarer Desorption mit dem $\Theta(t)$-Ergebnis der Gl.(4.31) aus Abschnitt 4.2.2.2 erhalten wir den Zusammenhang zwischen $\Delta\Phi$ und dem Sauerstoffbedeckungsgrad Θ. Aus der Temperatur- und Druckabhängigkeit der stationären Werte von Θ bestimmen wir schließlich die Desorptionsenergie Q von Sauerstoffatomen an Wolfram als Funktion von Θ.

4.3.1 Sauerstoffbedeckung $\Theta(T, p_{O_2})$ im Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption

4.3.1.1 Experimentelle Ergebnisse

Bei zeitlich konstanter Teilchenstromdichte j des auf die W-Oberfläche (Ionisator) treffenden Indium-Atomstrahles wurde der Ionisierungsgrad α für verschiedene p_{O_2} als Funktion der Tempera-

tur bestimmt. Bei schrittweiser Temperaturerniedrigung wurde der dem Ionisierungskoeffizienten β proportionale Ionenstrom I^+ der Masse 115 am Auffänger des Massenspektrometers nach Erreichen des Sauerstoffadsorptionsgleichgewichtes gemessen. Diese I^+-Werte wurden, solange $\alpha \ll 1$ und damit gemäß Gl. (3.4b) $\alpha \approx \beta$ war, nach der im Abschnitt 3.2 beschriebenen Methode in α -Absolutwerte umgerechnet; für größere α wurde der zwischen α und β bestehende Zusammenhang der Gl.(3.4a) beachtet. Außerdem wurde der Einfluß des ersten angeregten Zustandes des In-Atoms berücksichtigt (vergl. Anhang 2.3) [1].

In Fig. 4.8 sind die so erhaltenen Gleichgewichtswerte von α für 4 verschiedene p_{O_2} zwischen o,4 und 22o nTorr dargestellt (offene Markierungen) [2]. Bei logarithmischer Auftragung von α gegen 1/T liegen die Punkte bei hohen Temperaturen für alle p_{O_2} in Übereinstimmung mit Gl. (3.5) auf einer Geraden. Aus ihrer Neigung erhielten wir für die Austrittsarbeit Φ_W der reinen Wolframoberfläche [3]:

$$\Phi_W = (4{,}6o \pm o{,}o5)\ eV \qquad (4.37)$$

Mit fallender Temperatur weichen die Punkte wegen der durch Adsorption von Sauerstoff hervorgerufenen Austrittsarbeitserhöhung $\Delta\Phi$ von dieser Langmuir-Geraden ab, und zwar umso eher, je größer p_{O_2} ist; mit weiter fallendem T steigt der Ionisierungsgrad steil an. Für $\alpha \gtrsim 3$ ändert sich der β proportionale Ionenstrom mit weiter wachsendem α nur noch wenig [4], so daß die $\Delta\Phi$-Bestimmung aus den I^+-Meßwerten dort immer ungenauer wird. Die in Fig. 4.8 für $\alpha \gtrsim 3$

1) Die in Fig.4.8 eingetragenen α-Werte geben den Ionisierungsgrad an, der sich bei alleiniger Beteiligung der Grundzustände von Atom und Ion einstellen würde (im Anhang 2.3 mit "α_{Gr}"bezeichnet)

2) Für p_{O_2} = 6, 46 und 22o nTorr wurden die α-Kurven bei schrittweiser Temperaturerniedrigung gemessen; die Punkte der o,4 nTorr-Kurve wurden dagegen bestimmt, indem die Temperatur stets von neuem von ca. 28oo °K auf die jeweilige Meßtemp. erniedrigt wurde.

3) In Tabellenwerken ist meist angegeben: Φ_W = 4,5 eV [1o8]. Neuere experimentelle Vergleichsdaten für die Austrittsarbeit einer reinen, polykristallinen Oberfläche (vergl.[87]), die bestimmt wurden:
a) thermionisch: $\Phi_W = (4{,}61 \pm o{,}o3)$eV [1o9]; Φ_W=4,54 eV [33]; $\Phi_W = (4{,}52 \pm o{,}o7)$eV [11o]
b) photoelektr.: Φ_W = 4,54 eV [111]; Φ_W = 4,63 eV [112]
Mit Hilfe der Oberflächenionisation von Cu und Ag an W erhielt [75]: $\Phi_W = (4{,}55 \pm o{,}1)$eV

4) Für $\alpha = 3$ ist nach Gl.(3.4b) $\beta = 3/4$; der Ionenstrom hat also bei $\alpha = 3$ bereits 75 % seines für das betreffende j maximal möglichen Wertes erreicht.

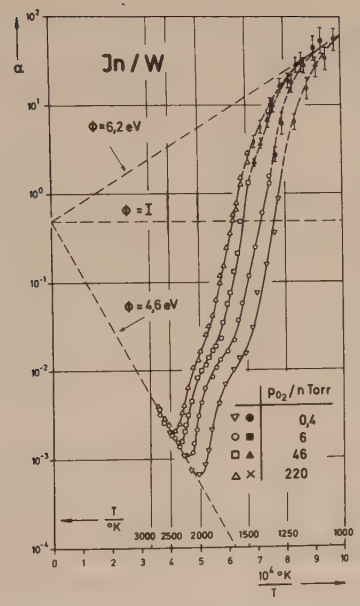


Fig. 4.8:
Ionisierungsgrad α von Indium an Wolfram als Funktion der Temperatur T für verschiedene Sauerstoffpartialdrücke p_{O_2} bei eingestelltem Sauerstoffadsorptionsgleichgewicht.
offene Markierungen: α-Werte aus der Ionenstrommessung
gefüllte Markierungen und Kreuze: α-Werte, die aus Kontaktspannungs-Δφ-Werten nach der Langmuir-Gleichung (3.5) berechnet wurden.

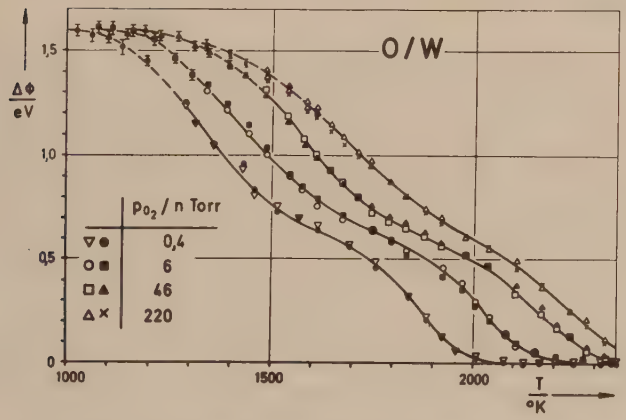


Fig. 4.9: Austrittsarbeitserhöhung Δφ von Wolfram bei Adsorption von Sauerstoff als Funktion der Temperatur T für verschiedene Sauerstoffpartialdrücke p_{O_2} bei eingestelltem Adsorptionsgleichgewicht.
offene Markierungen: aus den lg α (1/T)-Kurven der Fig. 4.8 berechnete Δφ -Werte
gefüllte Markierungen und Kreuze: Direktmessung von Δφ mit unserem Kontaktspannungsverfahren.

eingetragenen Werte (gefüllte Markierungen und Kreuze) wurden nicht aus der Ionenstrommessung gewonnen, sondern aus den mit der Kontaktspannungs-Methode bestimmten $\Delta\Phi$-Werten berechnet; sie wurden nur der Vollständigkeit halber mit in Fig. 4.8 eingetragen.

Aus den $\lg \alpha\,(1/T)$-Kurven der Fig. 4.8 wurde für $\alpha \lesssim 3$ gemäß Abschnitt 3.2 die Austrittsarbeitsveränderung $\Delta\Phi$ der W-Oberfläche bestimmt; die Ergebnisse sind durch offene Markierungen in Fig. 4.9 dargestellt. Die parallel dazu mit unserer Kontaktspannungs-Kompensationsmethode erhaltenen, direkt gemessenen $\Delta\Phi$-Werte sind als gefüllte Markierungen bzw. Kreuze eingetragen. Die zu den verschiedenen p_{O_2} gehörigen Markierungen der Punkte der Figuren 4.8 und 4.9 korrespondieren miteinander.

Aus der guten Übereinstimmung der mit beiden, voneinander unabhängigen Verfahren erhaltenen $\Delta\Phi$-Werte folgern wir, daß bei der Oberflächenionisation von Indium an Wolfram keine Oberflächenreaktionen des Ionisanden mit dem adsorbierten Sauerstoff auftreten (vergl. Abschnitt 3.3); die gemessenen α-Abweichungen der Fig. 4.8 von der durch Gl. (3.5) gegebenen Langmuir-Geraden können allein auf Veränderungen der Austrittsarbeit der Oberfläche zurückgeführt werden.

Bei reiner Oberfläche ist $\Delta\Phi$ zunächst gleich Null. Mit kleiner werdender Temperatur setzt die Erhöhung der Austrittsarbeit je nach p_{O_2} bei ca. 2000...2400 °K ein. Eine genauere Betrachtung der Fig. 4.9 zeigt, daß die monotone $\Delta\Phi$-Zunahme mit fallendem T unabhängig von p_{O_2} bei $\Delta\Phi \approx 0{,}7$ eV eine "Stufe" enthält: $\Delta\Phi$ wächst mit abnehmendem T anfangs stark; in einem gewissen Temperaturbereich, der sich mit wachsendem p_{O_2} zu höheren Temperaturen hin verschiebt, ändert sich die Austrittsarbeit mit weiter fallendem T jedoch nur wenig, um danach nochmal steiler anzusteigen. Für den Sättigungswert der durch Adsorption von Sauerstoff hervorgerufenen Austrittsarbeitserhöhung einer polykristallinen W-Oberfläche, der je nach p_{O_2} bei 1000...1200 °K erreicht wird, erhalten wir:

$$\Delta\Phi_{max} = (1{,}6 \pm 0{,}08)\ \text{eV} \qquad (4.38)$$

Zum Vergleich seien einige von anderen Autoren erzielten $\Delta\Phi_{max}$-

Werte genannt: Reimann [113] erhält aus Kontaktspannungsmessungen für polykristallines Wolfram $\Delta\Phi_{max} = 1{,}7$ eV, Gomer und Hulm [95], [114] geben 1,8 eV als maximale Kontaktspannungsänderung durch Sauerstoffadsorption bei 27 °K und 3oo °K an. Becker [11] findet für ein polykristallines W-Band bei 3oo °K: $\Delta\Phi_{max} \approx 1{,}55$ eV; George und Stier [98] erhalten bei 2o °K mit einem Feldelektronenmikroskop $\Delta\Phi_{max}(11o) = 1{,}65...1{,}8o$ eV und $\Delta\Phi_{max}(1oo) = 2{,}o...2{,}1$ eV. Weiershausen [15] folgert aus Messungen der Oberflächenionisation von Cu und Ag an polykristallinem Wolfram: $\Delta\Phi_{max} \approx 1{,}85$ eV. Zingerman und Ishchuk beschießen eine W-Oberfläche mit einem O_2 Molekularstrahl und bestimmen die Austrittsarbeitsänderung mit einem Kontaktspannungsverfahren aus der Elektronenemission; für eine polykristalline Oberfläche [13] erhalten sie $\Delta\Phi_{max} \approx 1{,}8$ eV, für die (11o)-Ebene dagegen [14]: $\Delta\Phi_{max}(11o) = 1{,}5$ eV. Ptushinskii und Chuikov [6] finden für ein polykristallines W-Band: $\Delta\Phi_{max} \approx 1{,}9$ eV. - Der durch Gl. (4.38) gegebene Wert von $\Delta\Phi_{max}$ liegt also innerhalb des recht großen Intervalles der von anderen Autoren gefundenen Werte, die jedoch meist etwas größer als unser $\Delta\Phi_{max}$ sind.

Voraussetzung für die gute Übereinstimmung der mit den beiden geschilderten Verfahren von uns erhaltenen $\Delta\Phi$-Werte ist neben den im Abschnitt 3.3 genannten Bedingungen die zeitliche Konstanz der Teilchenstromdichte j des auftreffenden Atomstrahles. Nimmt z.B. j während einer Messung zu, dann wächst auch I^+; aus der Ionenstromablesung wird dann ein zu großes α und damit auch ein zu großes $\Delta\Phi$ bestimmt. Um die zeitliche Konstanz von j zu gewährleisten, wurde zunächst eine indirekte Mitheizung der Probe durch den Ionisator (vergl.: Dreifaden-Ionenquelle) durch Verwendung eines in ca. 26 cm Abstand von der ionisierenden Oberfläche befindlichen Verdampfungsofens ausgeschaltet; die Konstanz der Ofentemperatur wurde mit einem Thermoelement überwacht. Eine Änderung der Geometrie durch thermisches Verwerfen des Ionisators bei Temperaturänderung verhinderten wir durch eine am W-Band angebrachte Spannvorrichtung. Außerdem wurde der Wert des Ionenstromes bei einer festen Vergleichstemperatur $T_o \approx 28oo$ °K (reine Oberfläche) von Zeit zu Zeit kontrolliert.

Ein weiteres Kriterium zur Kontrolle liefert die zeitliche Einstellung des Ionenstromes bei schrittweiser Temperaturerniedri-

gung: Für p_{O_2} = 3,2 nTorr sind dafür in Fig. 4.1o zwei Beispiele dargestellt; die gemessenen I^+-Werte wurden dazu in β-Werte umgerechnet. Die untere Kurve (linker und unterer Maßstab) wurde

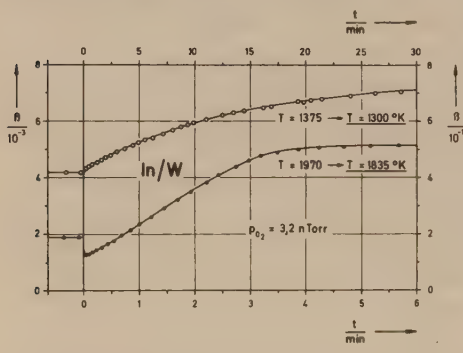


Fig. 4.1o:
Zeitliche Einstellung des Ionisierungskoeffizienten β von Indium an Wolfram während zusätzlicher Adsorption von Sauerstoff (p_{O_2} = 3,2 nTorr) bei Temperaturerniedrigung:
untere Kurve (linker und unterer Achsenmaßstab): von 1970 °K auf 1835 °K: $\phi(t) < I$ für alle t
obere Kurve (rechter und oberer Achsenmaßstab): von 1375 °K auf 1300 °K: $\phi(t) > I$ für alle t

nach Temperaturerniedrigung von 1970 auf 1835 °K, die obere Kurve (rechter und oberer Maßstab) nach Temperaturerniedrigung von 1375 auf 1300 °K aufgenommen. Im ersten Beispiel, in dem die Austrittsarbeit ϕ für alle t kleiner als die Ionisierungsenergie I ist, sinkt der Ionenstrom bei plötzlicher Temperaturerniedrigung gemäß Gl. (3.5) zunächst steil ab; mit wachsendem $\Delta\phi$ steigt I^+ danach wieder an und erreicht schließlich einen Endwert, der größer als der zu der Ausgangstemperatur gehörige ist. Im zweiten Beispiel, in dem ϕ für alle t größer als I ist, wächst der Ionenstrom bei Temperaturerniedrigung zunächst um einen bestimmten Betrag spontan, um danach mit wachsendem $\Delta\phi$ langsam weiter anzusteigen. Je nachdem, ob $\phi < I$ oder $\phi > I$ ist, wird also I^+ bei plötzlicher Temperaturerniedrigung zunächst spontan kleiner oder größer.

4.3.1.2 Anwendung des Modelles einer Mehrzentrenadsorption auf unsere Ergebnisse

Weiershausen [15] benutzt die Oberflächenionisation von Kupfer und Silber zur Untersuchung der durch Sauerstoffadsorption hervorgerufenen Austrittsarbeitsänderung einer polykristallinen W-Oberfläche. Die von ihm erhaltenen $\Delta\phi(T)$-Gleichgewichtskurven besitzen einen ähnlichen "stufenförmigen" Verlauf wie die in Fig. 4.9 dargestellten Kurven.

Die Meßgenauigkeit bei unseren Experimenten ist vermutlich größer als die bei den Weiershausenschen, da wir die auftreffende Stromdichte j besser konstant halten konnten [1]; außerdem wurde der Ionisator bei uns nicht auf seiner ganzen Länge, sondern nur die auf konstanter Temperatur befindliche Ionisatormitte vom Ionisanden getroffen (2 mm).

Der stufenförmige Verlauf der $\Delta\Phi(T)$-Kurven und die polykristalline Oberflächenstruktur veranlaßten Weiershausen zu der Annahme, daß die W-Oberfläche aus zwei Sorten von Adsorptionszentren für Sauerstoff mit verschiedener, aber jeweils von Θ unabhängiger Desorptionsenergie Q besteht. An Hand der Ergebnisse über die zeitliche Einstellung von $\Delta\Phi$ werden wir im Abschnitt 4.3.2.1 zeigen, daß dieses Modell zur Beschreibung der Adsorption von Sauerstoff an Wolfram nicht geeignet ist; wir wollen es jedoch zunächst auf unsere Ergebnisse anwenden und damit die Desorptionsenergien für die danach vermuteten beiden Zentrensorten berechnen.

4.3.1.2.1 Überlagerung von Langmuir-Isothermen

Für die Adsorptionsrate setzt Weiershausen [15] im Gegensatz zu unserem Ergebnis der Gl. (4.27) aus Abschnitt 4.2.2.2:

$$j_{ads} = H_o \cdot (1-\Theta) \cdot 2j_{O_2} \qquad (4.39)$$

Ist P die Desorptionswahrscheinlichkeit der adsorbierten O-Atome, dann gilt für die Desorptionsrate:

$$j_{des} = P \cdot c \qquad (4.12)$$

Mit der Verweilzeit $\tau = 1/P$ und der Abkürzung t^* aus Gl. (4.2o) erhält man im Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption aus den Gl. (4.39) und (4.12) für den Bedeckungsgrad:

$$\Theta = 1/(1 + t^*/\tau) \qquad (4.4o)$$

Der Ausdruck (4.4o) stellt eine Langmuir-Isotherme dar.

Sind Θ_n der Bedeckungsgrad und f_n der Flächenanteil der n-ten Zentrensorte ($\sum_n f_n = 1$), dann erhält Weiershausen für den auf die Gesamtoberfläche bezogenen arithmetisch gemittelten Bedeckungs-

1) Ofen konstanter Temperatur anstelle einer Dreifadenionenquelle; Ionisatorbefestigung mit einer Spannvorrichtung (vergl. Abschn. 4.3.1.2)

grad Θ durch Überlagerung von Langmuir-Isothermen (4.4o):

$$\Theta = \sum_n f_n \Theta_n = \sum_n f_n/(1 + t^*/\tau_n) \qquad (4.41)$$

Er nimmt dabei an, daß t^* - und damit das Verhältnis c_M/H_o - für alle Zentrensorten gleich ist. Die τ_n werden durch die Frenkel-Gleichung (4.14b) gegeben; für den praeexponentiellen Faktor τ_o wird Unabhängigkeit von der Zentrenart und von Θ vorausgesetzt. Die Desorptionsenergien Q_n sollen verschieden groß, aber ebenfalls unabhängig von Θ sein.

Die Änderung der Austrittsarbeit $\Delta\phi$ beruht auf einem Potentialsprung ΔV, den die adsorbierten Sauerstoffatome auf Grund ihres Dipolmomentes μ über der Oberfläche erzeugen. Rechnen wir das Dipolmoment negativ, wenn der negative Pol von der Ionisatoroberfläche abgewandt ist ($\longrightarrow$ positives $\Delta\phi$), dann erhalten wir als Zusammenhang zwischen $\Delta\phi$ und Θ [1]:

$$\Delta\phi = -(c_M \mu e/2\varepsilon_o) \cdot \Theta := \phi^* \cdot \Theta \qquad (4.42)$$

Dabei wurde abgekürzt:

$$\phi^* := -(c_M \mu e/2\varepsilon_o) \; ; \qquad \varepsilon_o = \text{Influenzkonstante} \qquad (4.43)$$

Setzt man voraus, daß das aus den Ionisierungsexperimenten bestimmte $\Delta\phi$ gleich der über die einzelnen Flecken arithmetisch gemittelten Austrittsarbeitserhöhung ist (vergl. dazu Anhang 2.2):

$$\Delta\phi = \sum_n f_n \Delta\phi_n = \sum_n f_n \phi_n^* \Theta_n \qquad (4.44)$$

und daß alle ϕ_n^* gleich $\Delta\phi_{max}$ sind [2], dann gilt:

$$\Delta\phi = \Delta\phi_{max} \cdot \sum_n f_n \Theta_n = \Delta\phi_{max} \cdot \Theta \qquad (4.45)$$

Mit diesen Annahmen lassen sich die gemessenen $\Delta\phi$-Werte in Θ-Werte umrechnen, die mit den durch Gl. (4.41) gegebenen theoretischen Kurven verglichen werden können. Befriedigende Überein-

1) Vergl. z.B. bei de Boer [84] oder bei Nottingham [115]. - Bei (4.42) setzten wir $\Delta\phi =: \Delta V/2$; von vielen Autoren wird dagegen $\Delta\phi =: \Delta V$ benutzt. Der Unterschied zwischen beiden Definitionen ist zu beachten, wenn Zahlenwerte für das Dipolmoment angegeben werden; bei gleichen $\Delta\phi$ - und Θ-Meßergebnissen geben wir die μ-Werte um einen Faktor 2 größer an als die Autoren, die mit $\Delta\phi =: \Delta V$ arbeiten.

2) Dabei nimmt man an, daß sich die Produkte $(c_M)_n \cdot \mu_n$ für die verschiedenen Zentrenarten nicht unterscheiden.

stimmung erreicht Weiershausen bei folgender Parameterwahl:

$$\left.\begin{array}{c} \tau_o =: 2 \cdot 10^{-11}\ s \\ f_1 = 0{,}4 \text{ mit } Q_1 = 4{,}8\ eV \quad \text{und} \quad f_2 = 0{,}6 \text{ mit } Q_2 = 3{,}3\ eV \end{array}\right\} \quad (4.46)$$

Bei unseren $\Delta\Phi(T)$-Kurven der Fig. 4.9 läßt sich jeweils bei $\Delta\Phi \approx 0{,}7$ eV eine "Stufe" erkennen. Zerlegen wir diese Kurven durch Extrapolation des bei hohen Temperaturen gemessenen Verlaufs (erstes Zentrum) und anschließender Differenzbildung (zweites Zentrum) in die beiden Anteile $f_1\,\Delta\Phi_1$ und $f_2\,\Delta\Phi_2$, dann erhalten wir mit $\Delta\Phi_{max}$ aus Gl. (4.38) für die Flächenanteile der beiden Zentrenarten: $f_1 \approx 0{,}44$ und $f_2 \approx 0{,}56$. Aus den so gewonnenen Austrittsarbeitserhöhungen $\Delta\Phi_n$ erhält man in dieser Näherung durch Division durch $\Delta\Phi_{max}$ die Bedeckungsgrade Θ_n, die wir zunächst nach Weiershausen durch Langmuir-Isothermen (4.4o) beschreiben. Durch Auflösen nach τ_n erhalten wir daraus:

$$\tau_n = t^* \cdot \Theta_n/(1-\Theta_n) \quad (4.47)$$

Nach Zerlegung jeder $\Delta\Phi(T)$-Kurve der Fig. 4.9 wurden aus den zu den beiden Zentrenarten gehörenden Teilkurven in 5o Grad-Schritten $(f_n \cdot \Delta\Phi_n)$-Werte entnommen. Nach Umrechnung in Θ_n-Werte erhielten wir daraus gemäß Gl. (4.47) die Verweilzeiten τ_n der Sauerstoffatome für die beiden Zentrenarten der W-Oberfläche. Zur $t^*(p_{O_2})$-Berechnung benutzten wir Gl. (4.2oa) [1].

Die auf diese Weise aus unseren Messungen erhaltenen Werte τ_1 und τ_2 wurden gemäß der Frenkel-Gleichung (4.14b) logarithmisch gegen 1/T aufgetragen und in Fig. 4.11 dargestellt. Die Maßstäbe der linken und unteren Achse gelten für die zur ersten Zentrenart gehörenden Ergebnisse, die der rechten und oberen Achse für die zur zweiten Sorte gehörenden Resultate. Der p_{O_2}-Parameter der $\Delta\Phi(T)$-Kurven der Fig. 4.9 wurde durch verschiedenartige Markierungen der Punkte kenntlich gemacht. Die beiden in Fig. 4.11 eingezeichneten Geraden lassen sich nur in grober Näherung zur Darstellung der aus unseren Messungen erhaltenen τ_1- und τ_2-Werte benutzen. Mit wachsendem 1/T weichen die Punkte immer stärker von diesen Ge-

1) In Gl. (4.2oa) sind unsere im Abschnitt 4.2.2.2 gewonnenen Ergebnisse $H_o = o{,}7$ und $c_M = 1{,}1 \cdot 1o^{15}\ cm^{-2}$ eingesetzt. Weiershausen rechnet dagegen mit $H_o =: 1$ und $c_M = 1{,}5 \cdot 1o^{15}\ cm^{-2}$; für das in t^* eingehende Verhältnis c_M/H_o kommt in beiden Fällen etwa dasselbe heraus.

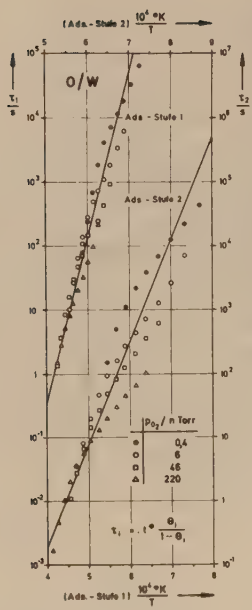


Fig. 4.11:

Zwei-Zentrenmodell der Sauerstoffadsorption an Wolfram: Verweilzeiten τ_1 und τ_2 von Sauerstoffatomen an beiden Zentrenarten als Funktionen der Temperatur T für verschiedene p_{O2}. τ_1 und τ_2 wurden aus den $\Delta\Phi(T)$-Kurven der Fig. 4.9 unter Zugrundelegung von Langmuir-Isothermen (4.4o) berechnet. Die Maßstäbe der linken und unteren Achse gehören zu den Daten der ersten Zentrenart, die Maßstäbe der rechten und oberen Achse zu denen der zweiten Zentrenart.

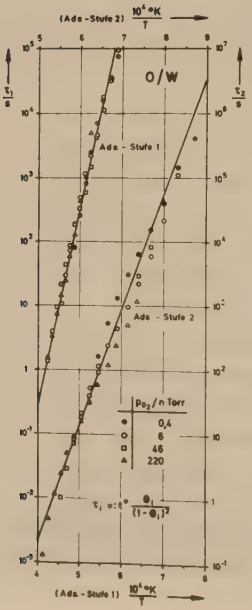


Fig. 4.12:

Zwei-Zentrenmodell der Sauerstoffadsorption an Wolfram: Verweilzeiten τ_1 und τ_2 von Sauerstoffatomen an beiden Zentrenarten als Funktionen der Temperatur T für verschiedene p_{O2}. τ_1 und τ_2 wurden aus den $\Delta\Phi(T)$-Kurven der Fig. 4.9 unter Zugrundelegung von Isothermen gemäß Gl. (4.35) berechnet, die sich aus unserem $H(\Theta)$-Ergebnis von Gl. (4.27) ergeben. Die Maßstäbe der linken und unteren Achse gehören zu den Daten der ersten Zentrenart, die der rechten und oberen Achse zur zweiten Zentrenart.

raden ab, und zwar umso eher, je größer p_{O_2} ist; die zu verschiedenen p_{O_2}-Parametern gehörenden τ-Werte fächern in dieser Darstellung auseinander. Hält man jedoch an diesem Modell fest, dann folgt gemäß Gl. (4.14b) aus den beiden Geraden der Fig. 4.11 für die beiden Sorten von Adsorptionszentren:

$$\left.\begin{array}{l} Q_1 = (5{,}2 \pm 0{,}5)\ \text{eV}\ , \quad \tau_{o1} = 10^{-(11 \pm 1)}\ \text{s} \\ Q_2 = (3{,}2 \pm 0{,}4)\ \text{eV}\ , \quad \tau_{o2} = 10^{-(9 \pm 1)}\ \text{s} \end{array}\right\} \qquad (4.48)$$

Die von Weiershausen angegebenen Q_n-Werte der Gl. (4.46) liegen innerhalb der Fehlergrenzen von Gl. (4.48); für die praeexponentiellen Faktoren τ_{on} erhalten wir nach Fig. 4.11 jedoch für die beiden Zentrensorten verschiedene Werte.

4.3.1.2.2 Überlagerung von Isothermen gemäß Gl. (4.35) nach unseren Ergebnissen aus Abschnitt 4.2.2.2

Nach unserem H(Θ)-Ergebnis der Gl. (4.27) vom Abschnitt 4.2.2.2 wird die Adsorptionsrate von Sauerstoff jedoch nicht, wie im letzten Abschnitt angenommen, durch Gl. (4.39) bestimmt, sondern durch:

$$j_{ads} = H_o\,(1 - \Theta)^2 \cdot 2j_{O_2} \qquad (4.49)$$

Rechnet man im übrigen mit den gleichen Voraussetzungen wie im letzten Abschnitt, dann ändert sich nur die Verweilzeitberechnung aus den Θ-Gleichgewichtswerten; anstelle der Gl. (4.47) erhalten wir jetzt (vergl. Gl. (4.36) vom Abschnitt 4.2.2.2):

$$\tau_n = t^* \cdot \Theta_n/(1 - \Theta_n)^2 \qquad (4.5o)$$

Die aus den $\Delta\Phi(T)$-Kurven der Fig. 4.9 auf die im letzten Abschnitt beschriebene Weise, jetzt jedoch mit Gl. (4.5o) berechneten Verweilzeiten τ_1 und τ_2 der Sauerstoffatome an den beiden Zentrenarten der W-Oberfläche sind in Fig. 4.12 logarithmisch gegen 1/T aufgetragen. Wie in Fig. 4.11 gelten wieder die Maßstäbe der linken und unteren Achse für die zur ersten Zentrenart gehörenden Ergebnisse, die der rechten und oberen Achse für die zur zweiten Art gehörenden Resultate. Die beiden in Fig. 4.12 eingezeichneten Geraden stellen wesentlich bessere Näherungen zur Beschreibung der $\lg \tau_n(1/T)$-Werte dar als die der Fig. 4.11; insbesondere ist das "Auseinanderfächern" der zu verschiedenen p_{O_2} gehörigen Werte nicht mehr so stark ausgeprägt. Mit der Frenkel-Gleichung (4.14b) erhal-

ten wir aus den Geraden der Fig. 4.12 für die beiden Zentrenarten der W-Oberfläche:

$$\left.\begin{array}{l} Q_1 = (6{,}1 \pm 0{,}2)\ \text{eV} \quad , \quad \tau_{o1} = 1 \cdot 10^{-(13 \pm 0{,}4)}\ \text{s} \\ Q_2 = (3{,}6 \pm 0{,}3)\ \text{eV} \quad , \quad \tau_{o2} = 2 \cdot 10^{-(10 \pm 0{,}6)}\ \text{s} \end{array}\right\} \quad (4.51)$$

Der Vergleich der Ergebnisse der Gl. (4.51) mit denen der Gl. (4.48) zeigt, daß wir durch die - gemäß unserem H(Θ)-Ergebnis der Gl. (4.27) - vorgenommene Modifikation des Mehrzentrenmodelles von Weiershausen für die Desorptionsenergien Q_n größere, für die praeexponentiellen Faktoren τ_{on} dagegen kleinere Werte erhalten; das gilt vor allem für die Werte der ersten Zentrenart.

Da die beiden Geraden der Fig. 4.12 den Gang der aus Fig. 4.9 erhaltenen Werte von τ_n für alle p_{O_2} recht gut wiedergeben, könnte man an dieser Stelle geneigt sein, das gemäß Gl. (4.27) modifizierte Mehrzentrenmodell zu akzeptieren; im folgenden Abschnitt wird sich jedoch herausstellen, daß dieses Modell nicht zur Beschreibung der Chemisorption von Sauerstoff an Wolfram geeignet ist.

4.3.2 Zeitliche Einstellung der Sauerstoffoberflächenkonzentration

4.3.2.1 $\Delta\phi(t)$-Ergebnisse bei nicht vernachlässigbarer Desorption:

Die Temperaturunabhängigkeit des Haftkoeffizienten

Nachdem wir im Abschnitt 4.3.1 die Ergebnisse der stationären Werte von $\Delta\phi(T, p_{O_2})$ diskutiert haben, wollen wir jetzt die zeitliche Einstellung der Austrittsarbeit $\Delta\phi(t)$ untersuchen, wenn die Temperatur des Ionisators zur Zeit $t = o$ plötzlich von $T_o = 27oo \ldots 28oo\ ^oK$ (reine Oberfläche) auf die jeweilige Meßtemperatur T erniedrigt wird. Aus dem Temperatur- und Druckverhalten der Anfangssteigung von $\Delta\phi(t)$ werden wir wichtige Folgerungen für den Mechanismus der Chemisorption von Sauerstoff an Wolfram ableiten.

Da man für kleine t die Desorption vernachlässigen kann, erhält man aus den Gl. (4.19) und (4.2) für den zeitlichen Anfangsanstieg des Bedeckungsgrades:

$$(d\Theta/dt)_o = H(\Theta, T) \cdot 2j_{O_2}/c_M \quad (4.52)$$

Er ist also dem Haftkoeffizienten proportional. Setzt man für kleine Θ außerdem Proportionalität zwischen $\Delta\phi$ und Θ voraus [1], dann folgt, daß auch der zeitliche Anfangsanstieg der Austrittsarbeit $\left[d(\Delta\phi)/dt\right]_o$ dem Haftkoeffizienten proportional ist.

Verläuft die Chemisorption aktiviert, dann enthält H gemäß Abschnitt 4.1.1 den Faktor $\exp(-E_A/kT)$, so daß $\left[d(\Delta\phi)/dt\right]_o$ in diesem Falle bei festem p_{O_2} exponentiell mit der Temperatur wachsen muß.

Auch wenn das im Abschnitt 4.3.1 diskutierte Mehrzentren-Modell die Adsorption von Sauerstoff an polykristallinem Wolfram richtig beschreibt, muß der zeitliche Anfangsanstieg der Austrittsarbeit temperaturabhängig sein; bei festem p_{O_2} sollte in diesem Falle $\left[d(\Delta\phi)/dt\right]_o$ mit fallender Temperatur größer werden, wie wir im folgenden zeigen wollen:

Aus der $\Theta(t)$-Differentialgleichung (4.21a) vom Abschnitt 4.2.2.2 folgt für kleine Θ:

$$\Theta(t) \approx t/t^* \qquad (4.53a)$$

Ist t^* nicht von der Zentrenart abhängig, dann erhalten wir auch im 2-Zentren-Modell für kleine Θ dasselbe Ergebnis:

$$\Theta(t) = f_1\Theta_1(t) + f_2\Theta_2(t) \approx (f_1 + f_2) \cdot t/t^* = t/t^* \qquad (4.53b)$$

Setzen wir wie im Abschnitt 4.3.1.2.1 wieder $\phi_1^* = \phi_2^* = \Delta\phi_{max}$ voraus, dann folgt aus Gl. (4.53b)

$$\left[d(\Delta\phi)/dt\right]_o = \Delta\phi_{max}/t^* \qquad (4.54)$$

Gemäß Gl. (4.54) sollte die Steigung von $\Delta\phi(t)$ für $t = o$ auch bei Existenz von zwei Zentrensorten unabhängig von der Temperatur sein.

In der Praxis sieht die Situation jedoch anders aus: Aus unseren Meßpunkten bestimmen wir nicht die Steigung im Nullpunkt, sondern die über ein endliches t-Intervall gemittelte Anfangssteigung der Kurve. Da nun bei hohen Temperaturen der $\Delta\phi$-Beitrag von der zweiten Zentrenart praktisch gleich Null ist, wird dort der $\Delta\phi(t)$-Verlauf allein durch Adsorption an den Oberflächenzentren der ersten Sorte bestimmt. Bei niedrigen Temperaturen setzt sich die

[1]) $\Delta\phi \sim \Theta$ gilt nach Gl. (4.42) unter der Voraussetzung, daß das Dipolmoment μ nicht von der Bedeckung abhängig ist.

$\Delta\Phi(t)$-Kurve dagegen von Anfang an gemäß Gl. (4.44) aus beiden Anteilen zusammen. Wenn die W-Oberfläche also aus 2 verschiedenen Sorten von Adsorptionszentren besteht, dann müßte die für kleine t aus den Meßpunkten bestimmte mittlere Anfangssteigung $\Delta(\Delta\Phi)/\Delta t$ bei konstantem p_{O_2} für hohe Temperaturen zunächst einen konstanten Wert besitzen; in einem bestimmten, von p_{O_2} abhängigen Temperaturintervall müßte sie durch zunehmende Beteiligung der zweiten Zentrenart an der Adsorption wachsen und für kleine T wieder einen konstanten, aber größeren Wert annehmen. Nach Abschnitt 4.3.1.2.1 erwarten wir in diesem Falle:

$$\left.\frac{\Delta(\Delta\Phi)}{\Delta t}\right|_{\text{kleine } t} \approx \begin{cases} \Delta\Phi_{max} \cdot f_1/t^* & = \text{o,7 eV}/t^* \text{ für große T} \\ \Delta\Phi_{max} \cdot (f_1+f_2)/t^* & = \text{1,6 eV}/t^* \text{ für kleine T} \end{cases} \quad (4.55)$$

Nach diesen Überlegungen wollen wir uns den Ergebnissen zuwenden, die wir für $\Delta\Phi(t)$ aus der Oberflächenionisation von Indium erhielten: In den Figuren 4.13 und 4.14 ist die zeitliche Einstellung der Austrittsarbeitserhöhung bei konstantem $p_{O_2} \approx$ o,4 nTorr für Temperaturen zwischen 1925 °K und 146o °K bzw. 143o °K und 129o °K dargestellt. Zur Zeit t = o wurde die Temperatur der W-Oberfläche jeweils plötzlich von ca. 28oo °K auf die angegebenen Werte erniedrigt. Der Übersichtlichkeit halber sind nur die aus der α-Messung erhaltenen $\Delta\Phi$-Werte eingetragen. Auf die beiden in Fig. 4.14 eingezeichneten, gestrichelten Kurven gehen wir im Abschnitt 4.3.2.2 ein. Die sich im Gleichgewicht zwischen Sauerstoffadsorption und -desorption einstellenden stationären $\Delta\Phi$-Werte der Fig. 4.13 und 4.14 korrespondieren mit den Punkten der untersten $\Delta\Phi(T)$-Kurve der Fig. 4.9. Als wichtigstes Ergebnis erhalten wir aus den hier dargestellten Kurven, daß der zeitliche Anfangsanstieg von $\Delta\Phi$ bei konstantem p_{O_2} unabhängig von der Temperatur ist.

Die p_{O_2}-Abhängigkeit der $\Delta\Phi(t)$-Kurven wird durch die Figuren 4.15..4.17 für 3 verschiedene Temperaturen demonstriert. Der Zeitnullpunkt ist wie in den Figuren 4.13 und 4.14 definiert. Die durch Kreuze dargestellten $\Delta\Phi$-Werte wurden aus der Messung der Kontaktspannungsverschiebung erhalten, alle übrigen Punkte aus der α-Messung. Wie in Fig. 4.9 stimmen auch hier die nach beiden, voneinander unabhängigen Verfahren erhaltenen $\Delta\Phi$-Werte gut überein. Je größer p_{O_2} ist, umso steiler ist der Anstieg von $\Delta\Phi$ und umso größer ist der sich einstellende stationäre Wert. Der zeitliche

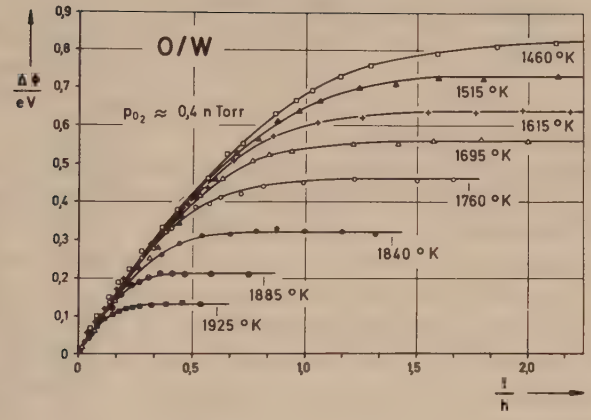


Fig. 4.13

Figuren 4.13 und 4.14: Zeitliche Einstellung der Austrittsarbeitserhöhung $\Delta\Phi$ von Wolfram bei Adsorption von Sauerstoff ($p_{O_2} \approx$ o,4 nTorr) für verschiedene Temperaturen zwischen 1925 °K und 129o °K.
Zur Zeit t = o wurde die Temperatur des W-Bandes jeweils von 28oo °K auf die angegebenen Werte erniedrigt. Die $\Delta\Phi$-Werte wurden aus der Messung des Ionisierungsgrades von Indium an Wolfram bestimmt.

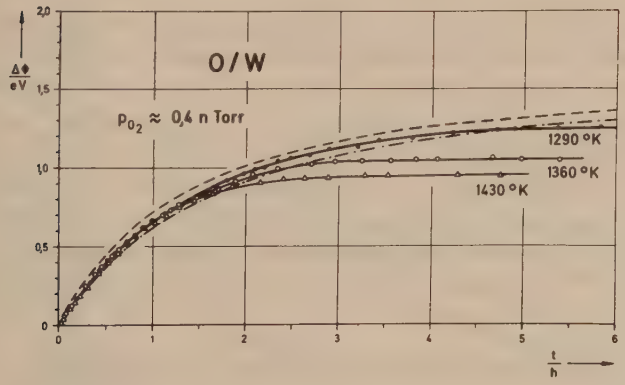


Fig. 4.14

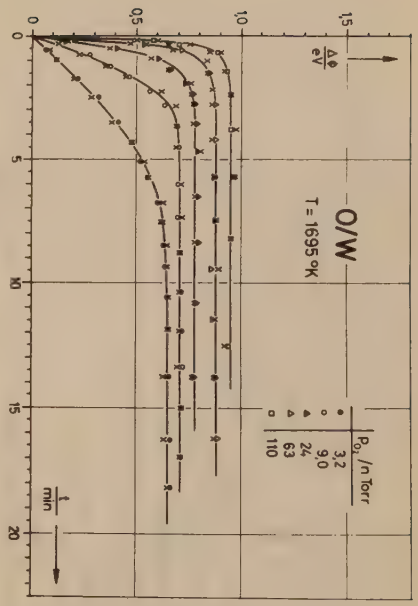


Fig. 4.15

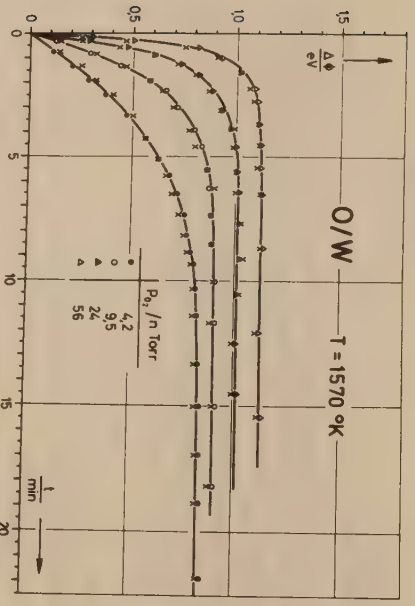


Fig. 4.16

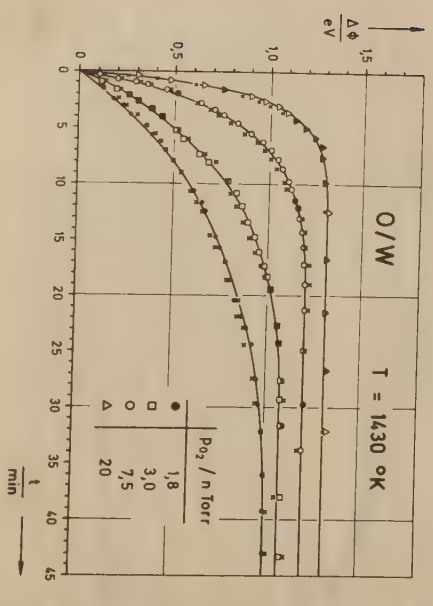


Fig. 4.17

Figuren 4.15...4.17: Zeitliche Einstellung der Austrittsarbeitserhöhung $\Delta\phi$ von Wolfram bei Adsorption von Sauerstoff für T = 1695 °K, 1570 °K und 1430 °K; Parameter ist der Sauerstoffpartialdruck p_{O_2}. Zeitnullpunkt wie in den Fig. 4.13 und 4.14.
Kreuze: Direktmessung von $\Delta\phi$ mit unserem Kontaktspannungsverfahren
alle übrigen Markierungen: $\Delta\phi$ -Werte aus der Messung des Ionisierungsgrades von In an W.

Anfangsanstieg ist in guter Näherung proportional zu p_{O_2}, und zwar ist der Proportionalitätsfaktor unabhängig von der Temperatur. Auffallend an allen $\Delta\Phi(t)$-Kurven der Figuren 4.13...4.17 ist außerdem, daß das "Umbiegen" auf den Gleichgewichtswert nach dem steilen Anfangsanstieg relativ schnell erfolgt.

Die p_{O_2}-Angaben in den Figuren 4.13...4.17 beziehen sich auf die Gleichgewichtswerte des Sauerstoffpartialdruckes, die sich für $t \longrightarrow \infty$ einstellen. Gemäß Abschnitt 4.2.2 wirkt das W-Band nach der Temperaturerniedrigung als eine Pumpe; unabhängig von der Temperatur werden zunächst ca. 7o % der auftreffenden O_2-Moleküle chemisorbiert. Sind S_P das Saugvermögen der Diffusionspumpen und $S_B(o)$ das anfängliche, durch Adsorption von Sauerstoff hervorgerufene Saugvermögen des W-Bandes, dann ist der Anfangsdruck stets um den Faktor $S_P/(S_P + S_B(o)) = o,78$ kleiner als der Gleichgewichtsdruck. Für die Anfangstangenten der $\Delta\Phi(t)$-Kurven wurden die so bestimmten Anfangsdrucke zugrunde gelegt.

Aus der Temperaturunabhängigkeit bzw. temperaturunabhängigen Druckproportionalität der zeitlichen Anfangssteigung von $\Delta\Phi$, die aus den Figuren 4.13...4.17 hervorgeht, folgern wir:

1) Die Chemisorption von Sauerstoff an Wolfram verläuft nichtaktiviert.
2) Das nach Abschnitt 4.3.1.2.2 für die Deutung der $\Delta\Phi$-Gleichgewichtswerte recht brauchbar erscheinende 2-Zentren-Modell der Sauerstoffadsorption an polykristallinem Wolfram muß verworfen werden. Nach Fig. 4.9 müßte z.B. bei $p_{O_2} \approx o,4$ nTorr für $T \lesssim 16oo\ ^oK$ die zweite Sorte von Adsorptionszentren mit zu $\Delta\Phi$ beitragen. Bei 129o ^oK sollte der $\Delta\Phi$-Anteil dieser zweiten Stufe mit o,55 eV fast so groß wie der Sättigungsanteil der ersten Zentrenart (o,7 eV) sein. Der zeitliche Anfangsanstieg von $\Delta\Phi$ ist jedoch für die 129o ^oK-Kurve der gleiche wie der für die Kurven mit $T > 16oo\ ^oK$.

4.3.2.2 Ergebnisse bei vernachlässigbarer Desorption:

$\Delta\Phi(\Theta)$ und $\mu(\Theta)$

Wir wollen jetzt die zeitliche Einstellung von $\Delta\Phi$ bei solchen Temperaturen untersuchen, für die die Sauerstoffdesorption vernach-

lässigt werden kann. Durch Vergleich von nur durch die Sauerstoffadsorption bestimmten $\Delta\phi(t)$-Kurven mit dem im Abschnitt 4.2.2 für konstantes p_{O_2} und vernachlässigbare Desorption gewonnenen Ergebnis (4.3o):

$$\theta(t) = 1 - t^*/(t+t^*) \qquad (4.3o)$$

mit t^* aus (4.2oa) können wir den Zusammenhang zwischen $\Delta\phi$ und θ bestimmen. Da dieser nach Gl. (4.42) von Abschnitt 4.3.1.2.1 durch

$$\Delta\phi = -(c_M \mu e/2\varepsilon_o)\,\theta =: \phi^* \cdot \theta \qquad (4.42)$$

gegeben ist, erhalten wir aus dem Vergleich die Abhängigkeit des Dipolmomentes μ von der Bedeckung.

Für den zeitlichen Anfangsanstieg von θ galt nach (4.32):

$$\frac{(d\theta/dt)_o}{p_{O_2}} = \frac{1}{t^* \cdot p_{O_2}} \approx 1{,}64 \text{ / nTorr h} \qquad (4.32)$$

Aus den Figuren 4.13...4.17 folgt bei Berücksichtigung der Adsorptionspumpwirkung des W-Bandes:

$$\frac{[d(\Delta\phi)/dt]_o}{p_{O_2}} = 2{,}95 \text{ eV/nTorr h} \qquad (4.56)$$

Aus dem Vergleich von Gl. (4.56) mit Gl. (4.32) erhalten wir speziell für $\theta = o$:

$$\begin{cases} \phi^*(o) = 1{,}8 \text{ eV} \\ \mu(o) = -o{,}483\,D \cdot \phi^*(o)/eV = -o{,}87\,D \end{cases}^{1)} \qquad (4.57)$$

Beispiele der $\Delta\phi(t)$-Einstellung bei vernachlässigbarer Desorption sind für zwei Sauerstoffpartialdrücke in den Figuren 4.18 und 4.19 dargestellt. Zur Zeit t=o wurde die Temperatur des W-Bandes jeweils von 28oo °K auf T = 1o6o °K erniedrigt. Die durch Kreuze markierten Meßpunkte wurden aus der Kontaktspannungsverschiebung, die durch volle Kreise markierten aus der α-Messung erhalten. Berücksichtigt man, daß sich der Sauerstoffpartialdruck infolge der Adsorptionspumpwirkung des W-Bandes während der Messung leicht ändert, dann folgt aus dem Vergleich dieser $\Delta\phi(t)$-Kurven mit Gl. (4.3o): Für $\theta \lesssim o{,}5$ ist der Faktor ϕ^* aus Gl. (4.42) - und damit

1) 1 D = 1 Debye =: (1esE·1 cm)·$1o^{-18}$ = $3{,}34 \cdot 1o^{-3o}$ Asm = o,2o8 eÅ

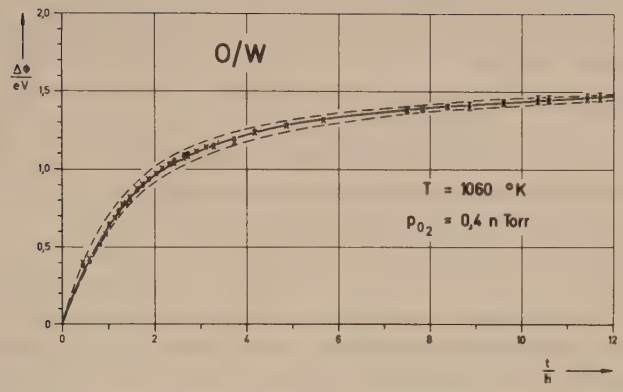


Fig. 4.18

Figuren 4.18 und 4.19: Zeitliche Einstellung der Austrittsarbeitserhöhung $\Delta\phi$ von Wolfram bei Adsorption von Sauerstoff für T = 1060 °K und $p_{O_2} \approx 0{,}4$ nTorr bzw. 3,7 nTorr. Die Sauerstoffdesorption kann hier vernachlässigt werden.
Kreuze: Direktmessung von $\Delta\phi$ mit unserem Kontaktspannungsverfahren
volle Kreise: $\Delta\phi$-Werte aus der Messung des Ionisierungsgrades von In an W.

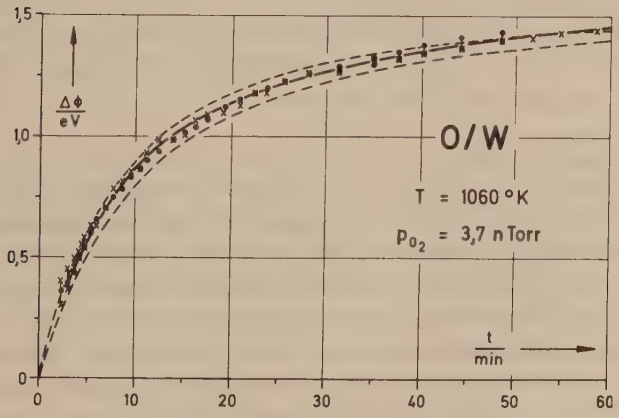


Fig. 4.19

auch das Dipolmoment μ - praktisch konstant und durch Gl. (4.57) gegeben. Mit weiter wachsendem Θ nehmen ϕ^* und μ leicht ab. Die von uns erhaltene Θ - Abhängigkeit läßt sich näherungsweise beschreiben durch:

$$\begin{cases} \phi^*(\Theta)/eV \approx 1{,}8/(1 + 0{,}13\ \Theta^4) & \text{bzw.} \\ \mu(\Theta)/D \approx -\,0{,}87/(1 + 0{,}13\ \Theta^4) \end{cases} \qquad (4.58)$$

Bei monoatomarer Sauerstoffbedeckung gilt speziell:

$$\phi^*(1) \approx 1{,}6\ eV \quad \text{und} \quad \mu(1) \approx -\,0{,}77\ D \qquad (4.59)$$

Topping [116] nimmt punktförmige Dipole an den Gitterpunkten eines quadratischen Flächengitters an und erhält damit für die Bedekkungsabhängigkeit des Dipolmomentes auf Grund der Dipol-Dipol-Wechselwirkung:

$$\mu(\Theta) = \frac{\mu(0)}{1 + (9\alpha c_M^{3/2}/4\pi\varepsilon_0) \cdot \Theta^{3/2}} \qquad (4.60a)$$

Für die Polarisierbarkeit α setzen wir nach [117]:

$$\alpha = 4\pi\varepsilon_0 \cdot nr^3 \qquad (4.60b)$$

Dabei ist r der Paulingsche Einwertigkeitsradius [118] der O-Atome und n eine zwischen 0 und 1 liegende Zahl, die die Schalenstruktur der Atomhülle berücksichtigt (Abschirmeffekte). Mit $r = 0{,}66$ Å, $n = 1$ und unserem $c_M = 1{,}1 \cdot 10^{15} cm^{-2}$ erhält man aus den Gl. (4.60a) und (4.60b) für die nach Topping erwartete Θ-Abhängigkeit des Dipolmomentes von Sauerstoff an Wolfram:

$$\mu(\Theta) \approx \mu(0)/[1 + 0{,}1 \cdot \Theta^{3/2}] \qquad (4.60c)$$

Der Vergleich von Gl. (4.58) mit Gl. (4.60c) zeigt, daß die Werte des Zahlenfaktors der Θ-Potenz im Nenner, der im wesentlichen durch die Polarisierbarkeit α bestimmt ist, recht gut übereinstimmen. Die Θ-Potenzen selbst weichen jedoch stark voneinander ab; während sie nach Topping 3/2 beträgt, erhalten wir für sie aus dem Vergleich unserer $\Delta\phi(t)$-Kurven mit Gl. (4.30) einen Wert von ca. 4.

Anstelle durch Gl. (4.58) ließe sich unser $\mu(\Theta)$-Ergebnis auch darstellen durch:

$$\frac{\mu}{D} = \begin{cases} -0{,}87 & \text{für } \Theta = 0 \ldots 0{,}5 \\ -0{,}87/\left\{1 + 0{,}13 \cdot [(\Theta - 0{,}5)/0{,}5]^{3/2}\right\} & \text{für } \Theta = 0{,}5 \ldots 1 \end{cases} \quad (4.58a)$$

Die Gl. (4.58a) und (4.58) liefern für $0 \leq \Theta \leq 1$ praktisch dieselben Zahlenwerte für μ. Aus Gl. (4.58a) könnte man nun folgern, daß sich die Sauerstoff-Adschicht aus zwei nacheinander aufgebauten Teilschichten zusammensetzt und daß $\Theta = (\Theta_1 + \Theta_2)/2$ ist. Das Dipolmoment der ersten Schicht wäre dann praktisch unabhängig von Θ_1, das der zweiten nähme dagegen gemäß der Topping-Formel (4.6oa) mit Θ_2 ab. Wir möchten jedoch betonen, daß die Genauigkeit unserer $\mu(\Theta)$-Bestimmung - insbesondere wegen der durch die Adsorptionspumpwirkung des W-Bandes hervorgerufenen p_{O_2}-Änderung während der $\Delta\Phi(t)$-Messungen - nicht ausreicht, um derartige Schlüsse zu ziehen. Eine solche Interpretation wäre auch nicht mit unseren übrigen Ergebnissen, insbesondere mit unserem $H(\Theta)$-Resultat der Gl. (4.27) zu vereinbaren. Im folgenden soll uns der $\mu(\Theta)$- bzw. $\Phi^*(\Theta)$-Zusammenhang der Gl. (4.58) lediglich als empirische Formel zur Umrechnung der gemessenen $\Delta\Phi$-Werte in Bedeckungsgrade Θ dienen.

Während das Dipolmoment z.B. bei der Adsorption von Cäsium an Wolfram nach [56] mit wachsender Bedeckung von 16,2 D auf ca. 3,5 D bei $\Theta = 1$ abnimmt, ist die Dipol-Dipol-Wechselwirkung bei der Adsorption von Sauerstoff längst nicht so groß (vergl.z.B. [119], [84]). George und Stier [98] folgern aus ihren Feldemissionsmessungen bei 2o °K, daß das Dipolmoment von Sauerstoff an Wolfram von der Kristallebene, jedoch praktisch nicht von Θ abhängig ist. Aus ihren Resultaten erhält man: $\mu(1oo) \approx -1{,}o8 \ldots 1{,}11$ D und $\mu(11o) \approx -o{,}63 \ldots o{,}69$ D.

Für $T \lesssim 1ooo$ °K wird die Verweilzeit unseres Ionisandes so groß, daß die Austrittsarbeit der Ionisatoroberfläche durch die In-Oberflächenkonzentration mitbestimmt wird. Mit Hilfe der Kontaktspannungsmethode läßt sich $\Delta\Phi$ auch hier ermitteln und in die vom Sauerstoff und Indium herrührenden Anteile zerlegen. Wir werden darauf im Abschnitt 5.4.1.4 zurückkommen, wo in den Figuren 5.13...5.15 Beispiele für den zeitlichen Verlauf von $\Delta\Phi$ bei gleichzeitiger Adsorption von Sauerstoff und Indium dargestellt sind.

Zum Schluß soll noch die Bedeutung der gestrichelt eingezeichneten Kurven der Figuren 4.14, 4.18 und 4.19 erläutert werden: Bei kon-

stantem p_{O_2} und vernachlässigbarer Desorption wird die zeitliche Einstellung des Sauerstoff-Bedeckungsgrades Θ durch Gl. (4.3o) gegeben; über Gl. (4.58) erhalten wir daraus $\Delta\Phi(t)$. Am Ende des Abschnittes 4.3.2.1 wurde berichtet, daß der Sauerstoffpartialdruck bei unseren $\Delta\Phi(t)$-Messungen wegen der Adsorptions-Pumpwirkung des W-Bandes zwangsläufig zeitlich nicht ganz konstant ist. Der Anfangswert $p_{O_2}(o)$ beträgt danach nur ca. 8o % des sich für $t \longrightarrow \infty$ einstellenden Gleichgewichtswertes $p_{O_2}(Gl.)$. Die gestrichelten Kurven in den oben genannten Figuren stellen die gemäß der Gl.(4.3o) und (4.58) berechnete zeitliche Einstellung von $\Delta\Phi$ bei vernachlässigbarer Desorption für $p_{O_2} = p_{O_2}(o) =:$ konst. und für $p_{O_2} = p_{O_2}(Gl.) =:$ konst. dar. Solange die Desorption keine merkliche Rolle spielt, sollten die Meßkurven zwischen diesen beiden Grenzkurven liegen. Aus Fig. 4.14 läßt sich damit ablesen, bis zu welchen Zeiten (Bedeckungsgraden) die Desorption vernachlässigt werden kann.

4.3.3 Desorptionsenergie und Verweilzeit als Funktionen der Bedeckung

4.3.3.1 Eigene Ergebnisse

Aus den Ergebnissen des Abschnittes 4.3.2.1 folgerten wir, daß das Mehrzentren-Modell zur Beschreibung der Chemisorption von Sauerstoff an Wolfram nicht geeignet ist. Im folgenden wollen wir daher versuchen, die $\Delta\Phi(T)$-Gleichgewichtskurven der Fig. 4.9 mit einer für die ganze Oberfläche einheitlichen, jedoch über die Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Atomen von der Bedeckung abhängigen Desorptionsenergie $Q(\Theta)$ zu erklären.

Die $\Delta\Phi(T)$-Werte wurden dazu zunächst gemäß Gl. (4.58) vom Abschnitt 4.3.2.2 in Bedeckungsgrade umgerechnet. Aus den ausgleichenden $\Theta(T)$-Kurven wurden in Schritten von $\Delta\Theta = o{,}o5$ Werte entnommen, aus denen wir nach Gl. (4.36) vom Abschnitt 4.2.2.2:

$$\tau = t^* \cdot \Theta / (1-\Theta)^2 \qquad (4.36)$$

die Verweilzeit der Sauerstoffatome erhielten. Der für die Kurven der Fig. 4.9 variierte Sauerstoffpartialdruck steckt in dem Parameter t^*, für dessen Berechnung wir Gl. (4.2oa) benutzten, in der

unsere Ergebnisse für c_M und H_o berücksichtigt sind.

Die auf diese Weise aus den $\Delta\phi(t)$-Kurven der Fig. 4.9 erhaltenen τ-Werte wurden gemäß der Frenkel-Gleichung (4.14b) logarithmisch gegen 1/T aufgetragen; das Ergebnis ist in Fig. 4.2o dargestellt. Die zu gleichem Θ gehörigen, jedoch bei verschiedenen p_{O_2} erhaltenen Werte wurden gleichartig markiert; die Zuordnung der benutzten Symbole zu den Θ-Werten ist in der Tabelle rechts unten in Fig. 4.2o angegeben. Die zu gleichem p_{O_2}, aber verschiedenen Θ gehörigen Punkte sind durch Kurven miteinander verbunden, die je nach p_{O_2} gemäß der links oben in Fig. 4.2o befindlichen Tabelle verschiedenartig gekennzeichnet sind.

Für $\Theta \lesssim$ o,1 liegen die τ-Werte unabhängig von p_{O_2} auf einer Geraden; aus ihrer Steigung und ihrem Ordinatenschnittpunkt erhielten wir bei reiner Wolframoberfläche:[1]

$$\left.\begin{aligned} Q(o) &= (6{,}o5 \pm o{,}1)\ eV \\ \tau_o(o) &= 8 \cdot 1o^{-(14\pm o{,}2)}\ s \end{aligned}\right\} \qquad (4.61)$$

Für o,1$\lesssim\Theta\lesssim$o,7...o,8 lassen sich die bei verschiedenen p_{O_2} für jeweils gleiches Θ erhaltenen Punkte ebenfalls durch Geraden annähern, deren Neigungen mit wachsendem Θ abnehmen; in grober Näherung gilt das auch noch für Θ bis 1.

Bei optimaler Berücksichtigung der zugehörigen Punkte stellt man fest, daß sich diese Geraden in einem kleinen 1/T-Intervall bei $T \approx 3150\ ^oK$ schneiden. Sie besitzen also in guter Näherung einen gemeinsamen Schnittpunkt. In der Darstellung der Fig. 4.2o sind die zu verschiedenen Bedeckungen gehörigen Geraden daher so eingezeichnet, daß sie bei möglichst guter Berücksichtigung der zugehörigen τ-Werte alle durch einen gemeinsamen Punkt gehen; seine Koordinaten sind bestimmt durch:

$$\left.\begin{aligned} T_{is} &\approx 3150\ ^oK \\ \tau_{is} &\approx 4 \cdot 1o^{-4}\ s \end{aligned}\right\} \qquad (4.62)$$

Er liegt außerhalb des unseren Messungen zugänglichen Temperaturintervalles, andererseits aber noch weit von der Ordinate entfernt.

1) Die mit "J+V" gekennzeichnete, gestrichelte Gerade der Fig. 4.2o (links) stellt zum Vergleich das von Johnson und Vick [3] für die reine Oberfläche erhaltene Resultat dar.

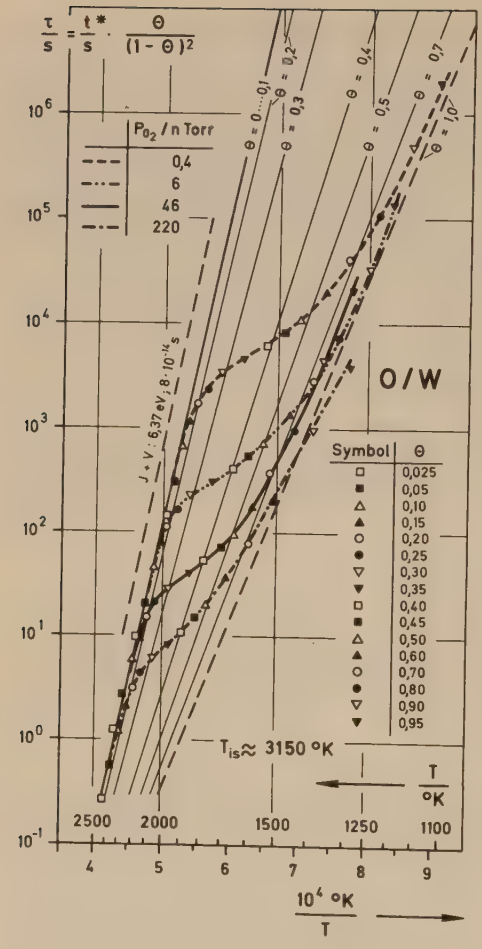


Fig. 4.2o:

Zur Bestimmung der Desorptionsenergie Q von Sauerstoffatomen an Wolfram in Abhängigkeit von der Bedekkung: Verweilzeit τ von Sauerstoffatomen an Wolfram als Funktion der Temperatur für verschiedene p_{O_2}, berechnet aus den $\Delta\Phi(T)$-p_{O_2}Kurven der Fig. 4.9. Die zu gleichem p_{O_2} gehörigen τ-Werte wurden durch Kurven miteinander verbunden; die zu gleichem Θ gehörigen τ-Werte liegen in der lg τ(1/T)-Auftragung in guter Näherung auf Geraden.

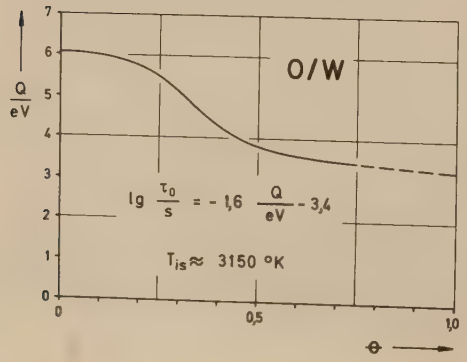


Fig. 4.21:

Desorptionsenergie Q für Sauerstoffatome von Wolfram als Funktion des Bedeckungsgrades Θ (berechnet aus den Steigungen der Geraden der Fig. 4.2o).

Aus den Neigungen der Geraden der Fig. 4.2o wurde die Desorptionsenergie Q der Sauerstoffatome als Funktion der Bedeckung berechnet; das Ergebnis ist in Fig. 4.21 dargestellt: Bei reiner Oberfläche erhalten wir Q(o) = 6,o5 eV; mit wachsender Bedeckung nimmt Q zunächst leicht, für Θ zwischen o,25 und o,45 jedoch steil ab [1]. Mit weiter wachsendem Θ erfolgt die Abnahme von Q wieder allmählicher; bei vollständig bedeckter Oberfläche erhalten wir schließlich: Q(1)≈ 3,25 eV. Die Q(Θ)-Kurve der Fig. 4.21 kann in Näherung durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\frac{Q(\Theta)}{eV} \approx \left\{ \begin{array}{ll} 6{,}05 - 10 \cdot \Theta^2 & \text{für } o \lesssim \Theta \lesssim o{,}35 \\ 3{,}25 + 5(1-\Theta)^3 & \text{für } o{,}35 \lesssim \Theta \lesssim 1 \end{array} \right\} \qquad (4.63)$$

Die Bedeckungsabhängigkeit des praeexponentiellen Faktors τ_o der Frenkel-Gleichung wurde aus den Ordinatenschnittpunkten der Geraden bestimmt. Wegen des gemeinsamen Schnittpunktes der Geraden erhalten wir zwischen lg τ_o und Q eine lineare Beziehung:

$$\lg \tau_o/s \approx -1{,}6\ Q/eV - 3{,}4 \qquad (4.64)$$

Bei monoatomar bedeckter W-Oberfläche gilt speziell:

$$\left. \begin{array}{l} Q(1) \approx 3{,}25 \text{ eV} \\ \tau_o(1) \approx 2{,}5 \cdot 10^{-9} \text{ s} \end{array} \right\} \qquad (4.65)$$

Aus dem Vergleich von Gl. (4.61) mit Gl. (4.65) folgt, daß die Desorptionsenergie Q mit wachsender Bedeckung um ca. 2,8 eV abnimmt, während der praeexponentielle Faktor τ_o von Θ = o bis Θ = 1 um ca. 4 1/2 Zehnerpotenzen zunimmt. Ein derartiger "Kompensationseffekt" ist bereits für verschiedene Systeme von mehreren Autoren sowohl bei Verweilzeitmessungen (vergl. z.B. [28], [31], [32], [34], [12o]) als auch bei der Untersuchung der Reaktionskinetik bei der heterogenen Katalyse (vergl. z.B. [121]...[125]) gefunden worden. Wir werden darauf bei der Diskussion der Ergebnisse unserer Verweilzeitmessungen von Indium an Wolfram im Abschnitt 5.4.2.2 ausführlich eingehen. Die Temperatur T_{is} aus Gl. (4.62), für die die Verweilzeit unabhängig von Θ ist, wird als "isokinetische Temperatur", das zugehörige τ_{is} als "isokinetische Lebensdauer" bezeichnet.

1) In der starken Q-Abnahme für Θ≈ o,25...o,45 spiegelt sich die "Stufe" der ΔΦ(T)-Kurven der Fig. 4.9 wider.

Mit dem $Q(\theta)$-Ergebnis der Fig. 4.21 und τ_o aus Gl. (4.64) läßt sich nach der Frenkel-Gleichung (4.14b) die Verweilzeit τ von Sauerstoffatomen auf Wolfram bei fester Temperatur als Funktion der Bedekkung berechnen. Die Ergebnisse sind für Temperaturen zwischen 1300 und 2400 °K in Fig. 4.22 dargestellt. Trotz des Kompensationseffektes nimmt die Verweilzeit τ wegen der großen Abnahme der

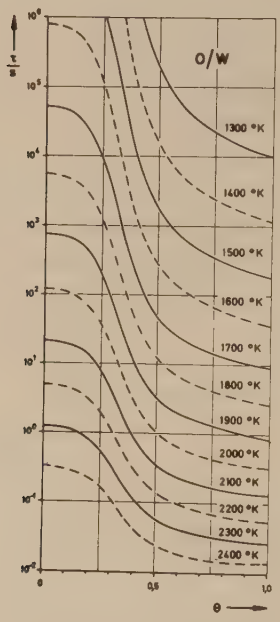


Fig. 4.22:
Verweilzeit von Sauerstoffatomen auf Wolfram in Abhängigkeit vom Bedekkungsgrad θ für Temperaturen zwischen 1300 °K und 2400 °K (berechnet nach der Frenkel-Gleichung mit unseren Ergebnissen für $Q(\theta)$ aus Fig. 4.21 und $\tau_o(\theta)$ aus Gl. (4.64)).

Desorptionsenergie mit wachsender Bedeckung - besonders für θ zwischen o,25 und o,45 - stark ab. Diese Abnahme ist umso stärker ausgeprägt, je kleiner die Temperatur ist.

4.2.3.2 Vergleich mit experimentellen Ergebnissen anderer Autoren und Werten aus theoretisch-empirischen Modellen

Der Wert $Q(o)$ der Desorptionsenergie für Sauerstoffatome bei reiner W-Oberfläche ist aus verschiedenartigen Messungen von mehreren Autoren bestimmt worden; z.T. liegen auch Angaben über die Bedekkungsabhängigkeit von Q vor. Wir wollen daher abschließend unser Ergebnis der Fig. 4.21 mit den von anderen Autoren erhaltenen vergleichen:

Langmuir und Villars [2] geben an, daß die Sauerstoffdesorptionsstromdichte der Bedeckung proportional ist. Für kleine Bedeckungen und Temperaturen zwischen 1850 und 2070 °K folgern sie aus der Veränderung der Elektronenemission einer von Cs-Dampf umgebenen W-Oberfläche bei Adsorption von Sauerstoff: $Q = 162$ kcal/mol $\approx$ 7 eV. - Johnson und Vick [3] bestimmen im Temperaturintervall 2360...2550 °K die Verweilzeit von Sauerstoffatomen an einem W-Draht bei kleinen Bedeckungen aus der oszillographisch registrierten Änderung der Elektronenemission während der Sauerstoffdesorption beim Hochheizen. Ihr Ergebnis: $Q(o) = 147$ kcal/mol $\approx 6{,}37$ eV und $\tau_o(o) = 8 \cdot 10^{-14}$ s ist in Fig. 4.20 als gestrichelte Gerade mit der Markierung "J+V" zum Vergleich mit eingetragen. - Roberts [1053] bestimmt kalorimetrisch die Adsorptionswärme von Sauerstoff an einem W-Draht beim schrittweisen Aufbau der Adsorptionsschicht. Aus seinen Angaben erhielten wir [1] über Gl. (4.7) mit $D(O_2) = 5{,}1$ eV [126] einen groben Verlauf für die Bedeckungsabhängigkeit der Desorptionsenergie. Sie beträgt danach für $\Theta = o...o{,}4$ ca. 5,5 eV und nimmt mit weiter wachsendem Θ bis auf ca. 3,3 eV bei $\Theta = 1$ ab. - Bosworth und Rideal [127] bestimmten aus der Änderung der Kontaktspannung einer mit Sauerstoff bedeckten W-Oberfläche für kleine Θ: $Q(o) \approx 6{,}5$ eV und bei $\Theta = 1$: $Q(1) \approx 2{,}9$ eV. - Brennan et al. [128] erhalten aus der kalorimetrischen Bestimmung der Adsorptionswärme über Gl. (4.7) für die Desorptionsenergie (Mittelwert über alle Θ !): $Q = 155$ kcal/mol $\hat{\approx} 6{,}7$ eV.

Nach Becker, Becker und Brandes [12] desorbiert der atomar adsorbierte Sauerstoff molekular. In Analogie zu dem von Becker [11] beobachteten stufenförmigen Verlauf des Haftkoeffizienten (vergl. Abschnitt 4.2.2.1, Fig. 4.3) geben sie auch für die Desorptionsenergie von ihrem aus 311- und 411-Ebenen bestehenden W-Band einen stufenförmigen $Q(\Theta)$-Verlauf an: $Q \approx 4{,}6$ eV für $c = (o...4) \cdot 10^{14}$ O-Atome/cm^2 und $Q \approx 2{,}3$ eV für $c \approx (5...9) \cdot 10^{14}$ O-Atome/cm^2. - Schissel und Trulson [4] messen die bei verschiedenen, jeweils konstanten Temperaturen auftretenden Desorptionsprodukte eines

1) Vergl. dazu Fußnote 1) auf S. 36: Wir setzen hier - im Gegensatz zu dem Autor - wieder voraus, daß der gesamte Sauerstoff in atomarer Form auf der Oberfläche gebunden ist. Die in Tabelle I der zitierten Arbeit angegebenen Werte der Adsorptionsenergie beim schrittweisen Schichtaufbau wurden als Mittelwerte der entsprechenden $\Delta\Theta$-Intervalle aufgefaßt.

von Sauerstoff umgebenen, polykristallinen W-Bandes. Bei Annahme von $H(\theta) \sim (1-\theta)^2$ erhalten sie für die Desorptionsenergien des atomaren Sauerstoffes von den von ihnen vermuteten beiden Arten von Adsorptionsplätzen: $Q_1 \approx 6{,}25$ eV und $Q_2 \approx 4{,}95$ eV; als zugehörige praeexponentielle Faktoren τ_o berechneten wir aus ihren Daten $\tau_{o1} = 2 \cdot 10^{-14}$s und $\tau_{o2} = 8 \cdot 10^{-15}$s. – Zingerman and Ishchuk [14] folgern aus den Gleichgewichtswerten von $\Delta\phi(T)$ der W(110)-Ebene bei Annahme molekularer Desorption für θ = o...ca. o,9: Q = 4,8 eV. Obwohl dies die Ebene mit der dichtesten Packung ist, stellen diese Autoren praktisch keine Bedeckungsabhängigkeit von Q fest.

Ageev und Ionov [102] erhalten bei Flash-Filament-Messungen, die unter Verwendung eines Massenspektrometers durchgeführt wurden, als Desorptionsprodukt molekularen Sauerstoff (Sekundärprodukt von den Wänden?). Sie schließen auf zwei Phasen von atomar adsorbiertem Sauerstoff, der molekular desorbiert, und geben als zugehörige Desorptionsenergien an: Q_1 = 6,1 eV und Q_2 = 1,5 eV. Auch Mc. Caroll [1] mißt die Flash-Desorptionsprodukte einer von Sauerstoff umgebenen W-Oberfläche mit einem Massenspektrometer; aus der Temperatur maximaler O-Desorption folgert er: $Q \approx 128$ kcal/mol $\hat{\approx}$ 5,5 eV. Ebenfalls aus Flash-Desorptionsmessungen erhalten Ptushinskii und Chuikov an einem polykristallinen W-Band [6] bei kleinen Bedeckungen: $Q(o) \approx 6$ eV; dabei setzen sie für den praeexponentiellen Faktor gemäß der Transition-State-Theorie [90] $\tau_o = h/kT$ (vergl. Gl. (4.16)) voraus. Für Einkristalloberflächen [8] geben sie an: $Q(o) \approx 6{,}o$ eV für die (110)- und $Q(o) \approx 5{,}9$ eV für die (100)-Ebene.

Engelmaier und Stickney [129], [130] bestimmten aus der Elektronenemissionsänderung bei plötzlicher Druck- bzw. Temperaturänderung die Verweilzeit von Sauerstoffatomen an einem W-Einkristalldraht für verschiedene Orientierungen; bei Annahme von $\tau_o = 1 \cdot 10^{-13}$ erhielten sie für Temperaturen zwischen 2000 und 2150 °K als Mittelwert unabhängig von der Kristallebene: $Q \approx 5{,}9$ eV. Für ein polykristallines Band geben sie [131] mit $Q = (6{,}05 \pm o{,}1)$ eV den gleichen Wert an, den auch wir bei reiner W-Oberfläche erhielten.

Sieht man von jenen Q(o)-Werten ab, die unter der Annahme molekularer Desorption bestimmt wurden, dann stimmt unser durch Gl. (4.61) gegebenes Resultat recht gut mit den von anderen Autoren experimentell erhaltenen Werten überein.

Da bei der Chemisorption die Metall-Metall-Bindung wenig oder gar nicht gestört wird, vergleichen Hayward und Trapnell [89] die Adsorptionsenergie der Chemisorption mit der Reaktionswärme der entsprechenden chemischen Reaktion in der Gasphase. Für die Systeme O_2/W, CO/Ni und H_2/Ni erhalten sie dabei gute Übereinstimmung. Für den Prozeß: W(Gas) + 1 1/2 O_2(Gas)$\rightarrow WO_3$(Gas) wurden [132] 29o kcal/mol WO_3 $\hat{=}$ 193 kcal/mol O_2 als Reaktionswärme bestimmt, was sehr gut mit dem von Brennan et al. [128] kalorimetrisch ermittelten Wert der Adsorptionsenergie von Sauerstoff an Wolfram (194 kcal/mol) übereinstimmt. Über Gl. (4.7) erhalten wir daraus für die Desorptionsenergie der Sauerstoffatome: Q = 155 kcal/mol $\hat{\approx}$ 6,7 eV.

Die aus theoretischen Modellen bestimmten Q(o)-Werte weichen dagegen stark von den experimentell erhaltenen ab. In den empirischen Theorien von Eley [133], Stevenson [134] und Higuchi, Ree und Eyring [135] wird die Adsorption als Resonanz der Grenzzustände ionischer und kovalenter Bindung aufgefaßt:

Unter der Voraussetzung, daß bei der Chemisorption keine Metall-Metall-Bindung aufgebrochen wird, erhalten Eley und Stevenson in Analogie zu den Verfahren der Molekülchemie (vergl. Pauling [118]) für die Desorptionsenergie von Sauerstoff an Wolfram:

$$Q/eV = \left[\nu \cdot E(W-W)/eV + D(O_2)/eV\right]/2 + \left[(\chi^P_W - \chi^P_O)/eV\right]^2 \qquad (4.66)$$

χ^P_O und χ^P_W sind die Paulingschen Elektronegativitäten [118] von Sauerstoff- und Wolframatomen [1]. Für die Wertigkeit ν, mit der die Sauerstoffatome an der W-Oberfläche gebunden sind, wird vorausgesetzt, daß sie gleich der Wertigkeit des Sauerstoffes im O_2-Molekül ist. Für die Energie E(W - W) der W-W-Bindung setzen sie [2]:

$$E(W-W) = E_S(W)/6 \qquad (4.67)$$

---

1) Die Mullikensche (absolute) Elektronegativität [136] ist definiert als $\chi^M =: (I+A)/2$, wobei I die Ionisierungsenergie und A die Elektronenaffinität des betreffenden Atomes sind. Zwischen χ^M und der Paulingschen (relativen) Elektronegativität χ^P besteht folgender Zusammenhang: $\chi^P = o{,}356\ \chi^M$. Aus der Definition von χ^M folgt speziell für die Metall-Elektronegativität: $\chi^M{}_{Me} = \Phi$ bzw. $\chi^P{}_{Me} = o{,}356\,\Phi$.

2) siehe Seite 78

Dabei ist $E_S(W)$ die Sublimationswärme von Wolfram, die nach [137] 2o2 kcal/mol ≙ 8,75 eV beträgt. Mit $\nu = 2$ und $D(O_2) =$ 118 kcal/mol ≙ 5,1 eV [126] erhält man aus den Gl. (4.66) und (4.67):

$$Q/eV = 4{,}o1 + \left[(\chi^P_W - \chi^P_{In})/eV\right]^2 \qquad (4.68)$$

Der zweite Summand stellt den heteropolaren Bindungsanteil dar, der von Eley und Stevenson verschieden behandelt wird. Eley [133] ersetzt die Differenz der Elektronegativitäten durch das Oberflächendipolmoment μ; mit unserer μ-Normierung gilt nach Eley:

$$\Delta\chi^P/eV = \mu/2D \qquad (4.69)$$

Aus (4.68) und (4.69) erhält man mit dem von uns für die reine Oberfläche bestimmten Wert von μ der Gl. (4.57) für Q(o) einen zu kleinen Wert, nämlich: $Q(o) \approx 4{,}2$ eV. Stevenson [134] ersetzt χ^P_W in Gl.(4.68) durch die Metallelektronegativität $\chi^{P\ Me}_W$ des Wolframs:

$$\chi^P_W \rightarrow \chi^{P\ Me}_W = o{,}356 \cdot \Phi_W \qquad (4.7o)$$

Mit $\chi^P_O = 3{,}5$ eV [118] und unserem $\Phi_W = 4{,}6o$ eV aus Gl. (4.37) erhält man aus den Gl. (4.68) und (4.7o) für die Desorptionsenergie der Sauerstoffatome bei reiner W-Oberfläche mit $Q(o) \approx$ 7,5 eV einen zu großen Wert. Bei vollständig bedeckter Oberfläche beträgt die Austrittsarbeit nach den Gl. (4.37) und (4.38) 6,2 eV, so daß man nach Stevenson erhält: $Q(1) = 5{,}7$ eV. Die Desorptionsenergie sollte danach von $\Theta = o$ bis $\Theta = 1$ um ca. 24 % abnehmen; nach unseren Ergebnissen der Gl. (4.61) und (4.65) beträgt diese Abnahme 46 %.

Die Methode von Higuchi et al. [135] benutzt quantenmechanische Argumente zur Herleitung der Adenergie. Der damit von Hayward und Trapnell [89] berechnete Wert für Sauerstoffatome an Wolfram ist mit $Q(o) \approx 4{,}15$ eV wieder zu klein.

---

2) von Seite 77
Gl. (4.67) gilt für kubisch flächenzentrierte und in guter Näherung auch für kubisch raumzentrierte Kristalle. Jedes Metallatom besitzt dort 12 nächste (bzw. 8 nächste und 6 übernächste) Nachbarn. Die Bindungsenergie zu einem dieser Nachbarn beträgt $E_S/12$. Da an jeder Bindung zwei Atome beteiligt sind, tritt noch ein Faktor 2 hinzu.

5. Die Kinetik der Oberflächenionisation von Indium an Wolfram in Abhängigkeit von der Sauerstoffbedeckung der Oberfläche

Nachdem wir im letzten Abschnitt die Verweilzeit von Sauerstoffatomen an Wolfram indirekt aus den Gleichgewichtswerten der Austrittsarbeitserhöhung $\Delta\Phi(T, p_{O_2})$ bestimmt haben, wollen wir in diesem Abschnitt über direkte Messungen der Verweilzeit von Indium an Wolfram berichten; dabei wird sich herausstellen, daß diese Größe nicht nur von der Temperatur, sondern auch stark von der Sauerstoffbedeckung der Oberfläche abhängig ist.

5.1 Einführung

Auf einer Oberfläche der Temperatur T befinde sich zu einer bestimmten Zeit t eine Oberflächenkonzentration c(t) von Adteilchen, die ohne Nachlieferung desorbieren. Ist die Desorption ein statischer Prozeß, dann kann sie durch eine Desorptionswahrscheinlichkeit P je Zeiteinheit beschrieben werden:

$$P =: -\frac{1}{c}\frac{dc}{dt} \quad , \quad \text{bzw} \qquad (5.1)$$

$$\dot{c} + Pc = 0 \qquad (5.2)$$

Ist P nicht von der Bedeckung abhängig, dann erhält man aus der Integration der Gl. (5.2):

$$c(t) = c(o) \cdot \exp(-Pt) \qquad (5.3)$$

Dabei ist c(o) die Oberflächenkonzentration zur Zeit t = o. Daraus läßt sich die mittlere Verweilzeit τ der Adteilchen berechnen:

$$\tau =: \frac{\int_o^\infty t \cdot \frac{dc}{dt}\, dt}{\int_o^\infty \frac{dc}{dt}\, dt} = \frac{1}{P} \qquad (5.4)$$

Treffen Metallatome (Ionisand) der Teilchenstromdichte j auf eine glühende Metalloberfläche (Ionisator), dann desorbieren die mit der Oberfläche ins thermische Gleichgewicht gelangten Teilchen nach einer von der Temperatur abhängigen mittleren Verweilzeit teils in Form positiver Ionen, teils wieder als neutrale Atome. Das Verhältnis j_i/j_a der Teilchenstromdichten der desorbierenden

Ionen und Atome bezeichnet man als Ionisierungsgrad α . Seine Temperaturabhängigkeit wird durch die Langmuir-Gleichung [52], [53] gegeben:

$$\alpha =: \frac{j_i}{j_a} = \frac{g_i}{g_a} \cdot \exp\left(-\frac{I-\Phi}{kT}\right) \qquad (5.5)$$

Dabei sind g_i und g_a die statistischen Gewichte des Ionen- und Atomgrundzustandes, I die Ionisierungsenergie des Ionisanden und Φ die Austrittsarbeit des Ionisators.

Wegen der bei der Oberflächenionisation auftretenden zwei Desorptionskanäle muß man für die Ionen und Atome verschiedene Desorptionswahrscheinlichkeiten P_i und P_a je Zeiteinheit einführen. Analog zu Gl. (5.4) werden die Kehrwerte von P_i und P_a:

$$\tau_i =: 1/P_i \qquad \text{und} \qquad \tau_a =: 1/P_a \qquad (5.6)$$

üblicherweise (irreführend) als "Verweilzeiten der Ionen und Atome" bezeichnet. Wir möchten ausdrücklich betonen, daß die durch Gl. (5.6) definierten Größen τ_i und τ_a nicht als die Zeiten aufzufassen sind, für die sich ein Atom als Atom bzw. ein Ion als Ion auf der Metalloberfläche befindet: Im Abschnitt 5.2 wird die Frage diskutiert, ob man zwischen Adatomen und Adionen unterscheiden kann oder nicht. Wir schließen uns dabei der Auffassung der Autoren an, die den letzten Standpunkt vertreten. Danach befinden sich die ununterscheidbaren Teilchen in einem Adzustand auf der Oberfläche, aus dem sie entweder in Form von Ionen oder in Form von Atomen desorbieren. Während P_i und P_a also einen physikalischen Sinn haben, sind die als "Verweilzeit der Ionen und Atome" bezeichneten Größen τ_i und τ_a lediglich als gemäß Gl. (5.6) definierte Rechengrößen zu verstehen [1]. Um daran zu erinnern, werden wir die Bezeichnungen "Verweilzeit der Ionen" und "Verweilzeit der Atome" im folgenden stets in Anführungszeichen setzen.

Die Summe $P =: P_i + P_a$ der Desorptionswahrscheinlichkeiten der

1) Dasselbe gilt auch für den Fall unterscheidbarer Adatome und Adionen auf der Oberfläche: Zwischen dem Atom- und Ionenzustand würden ständig Übergänge stattfinden, so daß auch hier die Begriffe "Verweilzeit der Ionen" und "Verweilzeit der Atome" keine physikalische Bedeutung hätten.

Atome und Ionen gibt die Gesamt-Desorptionswahrscheinlichkeit der Adteilchen des Ionisanden je Zeiteinheit an. Ihr Kehrwert $\tau =: 1/P$ stellt - im Gegensatz zu den Rechengrößen τ_i und τ_a - eine physikalisch sinnvolle Größe dar: τ ist die mittlere Verweilzeit der Adteilchen des Ionisanden.

Die Kinetik der Oberflächenionisation wurde bisher vorwiegend für die leicht zu ionisierenden Alkalien untersucht. Die Experimente erstreckten sich dabei meist über ein Temperaturintervall von nur ca. 2oo...3oo Grad. Die ersten derartigen Messungen stammen von Moon und Oliphant [138] sowie von Evans [139]. Moon und Oliphant schießen einen Kalium-Ionenstrahl, der über die Beschleunigungsspannung gepulst wird, auf eine W-Oberfläche. Bei Evans trifft ein zeitlich konstanter Alkali-Atomstrahl auf den Ionisator; gepulst wird die Spannung zwischen dem W-Band und dem es umgebenden Ionenkollektor.

Die ersten Verweilzeit-Bestimmungen mit einem gepulsten Atomstrahl wurden von Starodubtsev [16] (Na, K an W), Knauer [17] (Cs, K an W) sowie von Bull und Marshall [18] (K an W) durchgeführt. Für das System Rb/W gelang Hughes und Levinstein [19], [2o] mit dieser Methode die unabhängige Messung der Desorptionswahrscheinlichkeiten der Ionen und Atome. Systematische Untersuchungen,bei denen auch die Zusammensetzung des auftreffenden Strahles variiert wurde (Me allatome, Salzmoleküle), führten Scheer und Fine [21]...[23] für die Systeme Cs/W und Cs, Ba, Na, K und Rb/Re durch. Popp [24] bestimmte bei seinen Messungen der Oberflächendiffusion die Verweilzeit von Kalium auf sauerstoffbedecktem Wolfram; durch die Untersuchung der Feldstärkeabhängigkeit von τ wurden diese Experimente von Popp und Rissmann [25] ergänzt. Von Perel, Vernon und Daley [14o] wurde zum ersten Mal ein Lock-inVerstärker zur Verweilzeitbestimmung (Cs/W) eingesetzt. Kaminsky [26] benutzt eine Molekularstrahl-Pulsanordnung in Verbindung mit einem Massenspektrometer und mißt die Verweilzeiten der Alkalien an W erstmals unter UHV-Bedingungen. Von Chelton und Cho [27] stammen schließlich Verweilzeitbestimmungen an reinem und sauerstoffbedecktem Wolfram, bei denen auch andere Elemente als Alkalien und Erdalkalien untersucht wurden, nämlich Cu, Cr, Be, Ni, Fe und Ti.

Neben der Molekularstrahl-Pulsmethode wurden auch andere Meßver-

fahren zur Untersuchung der Desorptionskinetik metallischer Adteilchen von Metalloberflächen angewandt: Utsugi und Gomer [28], [29] (Ba,Cs/W), Swanson et al. [3o], [31] (Cs und Hg an W und Mo), Madey et al. [32] (Sr/W), Jones [33] (Cu/W) sowie Schmidt et al. [34], [35] (K, Ba/W) bestimmten die Verweilzeit aus feldelektronenmikroskopischen Untersuchungen, von Goeler et al. [36], [37], [38] (Au/Mo; Ag an Mo und Ni; Cu und Au an W) mit Hilfe von Tracer-Methoden. Desorptionsenergien metallischer Adteilchen an Metalloberflächen wurden außerdem z.B. von Bosworth [39] (Na/W), Moore und Allison [4o] (Sr, Ba/W), Zingerman et al. [41], [42] (Ba, Be, Mg, Ca, Sr/W) sowie von Gavrilyuk et al. [43] (Ba/W) aus Kontaktspannungsmessungen gewonnen.

Wir bestimmten die Verweilzeit τ von Indium an polykristallinem Wolfram mit der Atomstrahl-Pulsmethode aus dem mit einem Schreiber oder Oszillographen registrierten zeitlichen Ionenstromverlauf $I^+(t)$ bzw. aus Phasenmessungen mit einem Lock-in-Verstärker. Durch große Variation der Pulsfrequenz (vergl. Abschnitt 5.3.1) konnten wir die Verweilzeitmessungen über ein Temperaturintervall von ca. 1ooo Grad durchführen, wobei mehr als 8 Zehnerpotenzen von τ meßtechnisch erfaßt wurden. Während in einigen der oben zitierten Arbeiten ([19], [21],[22],[26],[27]) τ -Werte für die Grenzzustände reiner und vollständig mit Restgas bedeckter Oberfläche angegeben werden, wurde von uns erstmals der Einfluß einer definierten Fremdbedeckung (Sauerstoffvorbelegung) der Oberfläche auf die Verweilzeit metallischer Adteilchen systematisch für alle Bedeckungsgrade untersucht. Bei gleichzeitiger Messung der Verweilzeit τ und des Ionisierungsgrades α konnten (vergl. Abschnitt 5.2.2.2) die Größen τ_i und τ_a berechnet und aus ihrer Temperaturabhängigkeit die Desorptionsenergien Q_a und Q_i der Indiumatome und -ionen von Wolfram als Funktionen des Sauerstoffbedeckungsgrades Θ_O ermittelt werden.

5.2 Theoretische Betrachtungen

5.2.1 Die Frenkel-Gleichung und ihre Konstanten

Die Temperaturabhängigkeit der Desorptionswahrscheinlichkeiten P_a und P_i von Atomen und Ionen bzw. die der "mittleren Verweilzeiten" τ_a und τ_i wird durch die Frenkel-Gleichung [96] gegeben:

$$P_{a,i} = (\nu_o)_{a,i} \cdot \exp(-Q_{a,i}/kT) \qquad \text{bzw.} \qquad (5.7a)$$

$$\tau_{a,i} = (\tau_o)_{a,i} \cdot \exp(+Q_{a,i}/kT) \qquad (5.7b)$$

Dabei sind Q_a und Q_i die Desorptionsenergien der Atome und Ionen; sie können von der Unterlage (Metall, Kristallfläche) und von der Art und Anzahl der benachbarten Adteilchen abhängig sein. $\nu_{oa} = 1/\tau_{oa}$ und $\nu_{oi} = 1/\tau_{oi}$ sind Frequenzfaktoren, die von der Form des Adsorptionspotentiales (vergl. Abschn. 5.2.2) und schwach von der Temperatur abhängen können. Stellt man sich das Teilchen in einem Kastenpotential gebunden vor, dann erhält man klassisch, wenn l die Kastenausdehnung senkrecht zur Oberfläche und $\bar{v}$ die mittlere Geschwindigkeit der Adteilchen bei der Schwingung senkrecht zur Oberfläche ist:

$$\nu_o \approx \frac{\bar{v}}{l} \sim \sqrt{T}/l \qquad (5.8)$$

Für l =: 1Å und T =: 2000 °K folgt daraus für Indiumatome und -ionen: $\nu_o \approx 6 \cdot 10^{12}\ s^{-1}$. Nach Frenkel soll ν_o von der Größenordnung der Gitterschwingungsfrequenz sein und ca. $10^{13}\ s^{-1}$ betragen.

Da die Desorption stets ein aktivierter Prozeß ist, läßt sich ν_o auch nach der Transition-State-Theorie [90] berechnen; sie liefert:

$$\nu_o = \frac{kT}{h} \cdot \frac{f_*}{f_a} \qquad (5.9)$$

Dabei sind k die Boltzmann-Konstante, h das Plancksche Wirkungsquantum; f_a und f_* sind die Einteilchenzustandssummen des aktivierten Zustandes für die Desorption und des adsorbierten Zustandes [1]. Besitzen beide Zustände die gleiche Anzahl von Freiheitsgraden und gilt für die Schwingung des Adteilchens senkrecht zur Oberfläche $h\nu \gg kT$ [2], dann ist $f_* = f_a$ und damit nach Gl. (5.9):

$$\nu_o = \frac{kT}{h} = \left\{ \begin{array}{ll} 6{,}3 \cdot 10^{12}\ s^{-1} & \text{für } T = 300\ ^\circ K \\ 2{,}1 \cdot 10^{13}\ s^{-1} & \text{für } T = 1000\ ^\circ K \\ 4{,}2 \cdot 10^{13}\ s^{-1} & \text{für } T = 2000\ ^\circ K \end{array} \right\} \qquad (5.10)$$

1) Von der Zustandssumme des Übergangszustandes ist der von der Schwingung senkrecht zur Oberfläche herrührende Term $kT/h\nu$ bereits abgespalten, von beiden Zustandssummen außerdem die Nullpunktsenergie.

2) Die zu dieser Schwingung gehörige Zustandssumme ist dann gleich 1.

Ist der Übergangszustand schwächer gebunden als der Adzustand, dann besitzt das Teilchen im aktivierten Zustand mehr Freiheitsgrade als im adsorbierten, so daß $f_*/f_a > 1$ ist. Im Extremfalle - wenn das Teilchen im Übergangszustand völlige, im Adzustand dagegen überhaupt keine Translations- und Rotationsfreiheit besitzt- kann f_*/f_a Werte von $10^3 \ldots 10^4$ annehmen, so daß ν_o gemäß Gl. (5.9) von der Größenordnung $10^{16} \ldots 10^{17}$ s^{-1} werden kann. Die Desorption läuft in diesem Falle schneller ab.

Levine und Gyftopoulos [141] zerlegen die Bindungsenergie metallischer Adteilchen an Metalloberflächen in einen ionischen und einen kovalenten Anteil; zur Bestimmung des praeexponentiellen Faktors ν_o benutzen sie ein statistisches Modell und setzen voraus, daß die adsorbierten Teilchen zwei Translations- und einen Schwingungsfreiheitsgrad besitzen. Bei vernachlässigbarer Oberflächenkonzentration erhalten sie:

$$(\nu_o)_{a,i} = \frac{g_{a,i}}{2\pi(r_A+r_M)} \cdot \left[\frac{Q_a(o) \cdot (m_A + 4m_M)}{2m_A m_M \cdot (1 - 1/2c_M(r_A+r_M)^2)} \right]^{1/2} \qquad (5.11)$$

Die Indizes A und M beziehen sich auf die Adteilchen bzw. auf die Metalloberfläche; m ist die Masse, r der Paulingsche Einwertigkeitsradius [118] der Atome; c_M bedeutet die Oberflächendichte der Atome des Grundmetalles. Für Indium an polykristallinem Wolfram erhält man aus Gl. (5.11) [1]: $\nu_{oa} \approx 4 \cdot 10^{12}$ s^{-1} bzw. $\nu_{oi} \approx 2 \cdot 10^{12}$ s^{-1}.

5.2.2 Modelle für die Adsorption von Metallatomen auf Metalloberflächen

Bei der Oberflächenionisation verlassen Atome und Ionen den Ionisator. Die Desorptionsstromdichten j_a und j_i lassen sich als Pro-

1) Für $Q_a(o)$ wurde der von uns erhaltene experimentelle Wert: $Q_a(o) = 3{,}2$ eV (vergl. Abschn. 5.4.1.3) eingesetzt; er stimmt recht gut mit dem aus der Theorie dieser Autoren berechneten Wert von 3,45 eV überein. Für c_M setzten wir $1{,}1 \cdot 10^{15} cm^{-2}$; das ist der von uns im Abschnitt 4.2.2.2 erhaltene Wert für die Sauerstoff-Oberflächenkonzentration bei monoatomarer Bedeckung; wird pro W-Oberflächenatom ein O-Atom adsorbiert, dann gilt dieser Wert auch für das c_M in Gl. (5.11).

dukte der Oberflächenkonzentration und der Desorptionswahrscheinlichkeit je Zeiteinheit schreiben. Dabei erhebt sich die Frage, ob man zwischen adsorbierten Atomen und Ionen unterscheiden kann oder ob sich die Teilchen in einem ununterscheidbaren Adzustand auf der Oberfläche befinden.

Den ersten Standpunkt vertreten z.B. Becker [142], Hughes und Levinstein [19], [20], Rasor und Warner [143] sowie Hayward und Trapnell [89]. In diesem Falle muß man aber voraussetzen, daß die adsorbierten Teilchen scharf definierte Energieniveaus besitzen. Nach der Quantenmechanik erwartet man jedoch, daß sich die Energieterme eines Atoms oder Ions, das an die Metalloberfläche herangeführt wird, infolge der Wechselwirkung mit den Metallatomen verbreitern. Die Bindung der im chemisorbierten Zustand befindlichen Teilchen wird daher aus einer Mischung heteropolarer und kovalenter Anteile bestehen, so daß man nicht von adsorbierten Ionen und Atomen sprechen kann. Für diese Auffassung, der wir uns anschließen, plädieren z.B. Gurney [144], Eley [133], Stevenson [134], Moore und Allison [40], Higuchi, Ree und Eyring [135], [145], Zandberg [146], Danforth [147] sowie Levine und Gyftopoulos [148].

Die Adsorptionspotentialkurven, die die potentielle Energie des Systems bei Heranführung eines Atoms bzw. Ions an die Metalloberfläche beschreiben, sehen für diese beiden Fälle verschieden aus. Während die Potentialminima der "Atom"- und der "Ionenkurve" im ersten Falle verschiedene Höhe besitzen - die Energiedifferenz ΔQ zwischen den Potentialminima (vergl. Fig. 5.1) stellt die Aktivierungsenergie für den Ladungsaustausch dar -, fallen sie im zweiten Falle zusammen. Im folgenden wollen wir beide Modelle diskutieren und Beziehungen zwischen der aus den Messungen mit gepulstem Atomstrahl bestimmten Zeitkonstante τ und den "Verweilzeiten" τ_a und τ_i der Atome und Ionen sowie zwischen den auftretenden Energien angeben.

5.2.2.1 Unterscheidbare Adatome und Adionen

In Fig. 5.1 ist die potentielle Energie des Systems Metall + Ion bzw. Metall + Atom als Funktion des Abstandes r der Teilchen von der Oberfläche für den Fall unterscheidbarer Adatome und Adionen

dargestellt. Das Beispiel gilt qualitativ für einen Ionisanden, dessen Ionisierungsenergie kleiner als die Austrittsarbeit des Ionisators ist, also z.B. für K, Rb und Cs auf Wolfram. Die Energie des Systems soll gleich Null sein, wenn sich das Atom in unendlich großem Abstand von der Metalloberfläche befindet. Wird es dort

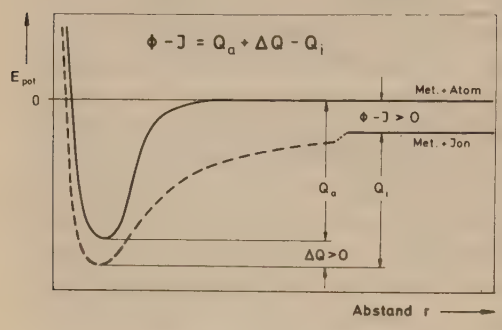


Fig. 5.1:
Potentielle Energie des Systems Metall + Atom bzw. Metall + Ion als Funktion des Abstandes r der Teilchen von der Metalloberfläche für den Fall unterscheidbarer Adatome und Adionen (vergl. z.B. [84]); vorausgesetzt ist: $\Phi > I$. Q_a, Q_i = Desorptionsenergie der Atome bzw. Ionen ΔQ = Aktivierungsenergie für den Ladungsaustausch zwischen den adsorb. Teilchen und dem Metall.

ionisiert und das freiwerdende Elektron anschließend ins Metall gebracht, dann gewinnt man die Energie $\Phi - I$. In unendlich großem Abstand von der Oberfläche muß also die "Ionenkurve" um den Betrag $\Phi - I$ unter der "Atomkurve" liegen. Die Differenz ΔQ der Potentialminima beider Kurven [1] stellt die Aktivierungsenergie für den Ladungsaustausch zwischen den adsorbierten Teilchen und dem Metall dar. Aus Fig. 5.1 läßt sich folgende, unabhängig vom Vorzeichen von $\Phi - I$ gültige Energiebilanz ablesen:

$$\Phi - I = Q_a + \Delta Q - Q_i \qquad (5.12)$$

Sind c_i und c_a die Oberflächenkonzentrationen der Adionen und Adatome, dann gilt für die Desorptionsstromdichten:

$$j_i = c_i \cdot P_i \qquad \text{und} \qquad j_a = c_a \cdot P_a \qquad (5.13)$$

Das Verhältnis c_i/c_a der Oberflächenkonzentrationen wird durch eine Boltzmann-Verteilung gegeben (vergl. z.B. Hughes [2o]):

$$c_i/c_a = (g_i \tau_{oi} / g_a \tau_{oa}) \cdot \exp(\Delta Q/kT) \qquad (5.14)$$

---

1) Zum Vorzeichen von ΔQ: ΔQ sei positiv, wenn das Minimum der "Ionenkurve" unter dem der "Atomkurve" liegt. Ist I viel größer als Φ, dann kann ΔQ negativ werden.

Aus den Gl. (5.13), (5.14) und (5.7a) folgt für den Ionisierungsgrad α :

$$\alpha = \frac{j_i}{j_a} = \frac{c_i P_i}{c_a P_a} = \frac{g_i}{g_a} \cdot \exp\left(\frac{Q_a + \Delta Q - Q_i}{kT}\right) \qquad (5.15)$$

Der Vergleich von Gl. (5.15) mit der Langmuir-Gleichung (5.5) liefert das bereits aus Fig. 5.1 abgelesene Ergebnis der Gl. (5.12). Die Gesamtoberflächenkonzentration c ist gegeben durch:

$$c = c_i + c_a \qquad (5.16)$$

Für die zeitliche Änderung von c gilt bei fehlender Oberflächendiffusion:

$$\dot{c} = \bar{J}\, f(t) - (j_a + j_i) \qquad (5.17)$$

Dabei wurde für die Teilchenstromdichte des gepulsten Atomstrahles gesetzt:

$$j(t) =: \bar{J}\, f(t) \qquad (5.18)$$

Drückt man c_i/c_a gemäß Gl. (5.15) durch α und das Verhältnis der Desorptionswahrscheinlichkeiten aus:

$$c_i/c_a = \alpha \cdot P_i/P_a \quad , \qquad (5.19)$$

dann lassen sich c_a und c_i nach den Gl. (5.16) und (5.19) als Funktionen von c angeben:

$$c_a = \frac{P_i}{\alpha \cdot P_a + P_i} \cdot c \qquad \text{und} \qquad (5.20a)$$

$$c_i = \frac{\alpha P_a}{\alpha \cdot P_a + P_i} \cdot c \qquad (5.20b)$$

Über Gl. (5.13) folgen daraus $j_a(c)$ und $j_i(c)$, so daß wir aus Gl. (5.17) folgende Differentialgleichung für die Gesamtoberflächenkonzentration c erhalten:

$$\dot{c} + c/\tau = \bar{J} \cdot f(t) \qquad (5.21)$$

$1/\tau$ steht dabei hier als Abkürzung für den Ausdruck [1]:

1) Die Zeitkonstante τ der Differentialgl.(5.21) steht hier (unterscheidbare Adatome und Adionen) lediglich als Abkürzung für den Ausdruck (5.22). Die Zeitkonstante der entsprechenden Differentialgleichung des Abschnittes 5.2.2.2 (ununterscheidbare Adteilchen) ist dagegen identisch mit der im Abschnitt 5.1 eingeführten Verweilzeit der Adteilchen des Ionisanden.

$$1/\tau =: (1+\alpha) \cdot P_a P_i/(\alpha P_a + P_i) \text{ bzw. } \tau = (\tau_a + \alpha\tau_i)/(1+\alpha) \quad (5.22)$$

Die allgemeine Lösung der Gl. (5.21) lautet:

$$c(t) = \bar{j} \cdot \exp(-t/\tau) \cdot \int_{-\infty}^{t} f(t) \cdot \exp(t/\tau)\, dt \quad (5.23)$$

Unsere Meßgröße $I^+(t)$, der Ionenstrom am Auffänger des Massenspektrometers, ist der Teilchenstromdichte $j_i(t)$ der desorbierenden Ionen proportional. Für $j_i(t)$ gilt nach den Gl. (5.13) und (5.2ob):

$$j_i(t) = \alpha \frac{P_a \cdot P_i}{\alpha P_a + P_i} \cdot c(t) = \frac{\alpha}{\tau_a + \alpha\tau_i} \cdot c(t) \quad (5.24)$$

Erweitert man Gl. (5.24) mit (1+α), dann folgt mit den Gl. (5.22), (3.4b) [1] und (5.23):

$$j_i(t) = \frac{\beta}{\tau} c(t) = \frac{\beta \bar{j}}{\tau} \cdot \exp(-t/\tau) \cdot \int_{-\infty}^{t} f(t) \cdot \exp(t/\tau)\, dt \quad (5.25)$$

Gleichung (5.25) ist für das durch die Pulsung vorgegebene f(t) (Rechteck, Trapez) zu lösen.

Gleichung (5.22) für die Zeitkonstante τ läßt sich für folgende zwei Grenzfälle erheblich vereinfachen:

a) Es sei: $\underline{\alpha \gg 1}$ (z.B. bei Cs, Rb und K an W erfüllt). Aus Gl. (5.22) folgt dann:

$$\tau \approx \tau_a/\alpha + \tau_i = \tau_i(1 + \tau_a/\alpha\tau_i) \quad (5.22a)$$

Setzen wir außerdem voraus, daß $\Delta Q \gtrsim 0{,}5$ eV ist (d.h. $\gtrsim 2 \ldots 3 \cdot kT$), dann folgt aus den Gl. (5.15) und (5.7b), da das Verhältnis $g_i\tau_{oi}/g_a\tau_{oa}$ von der Größenordnung 1 ist:
$\alpha \gg P_i/P_a = \tau_a/\tau_i$; der zweite Summand in der Klammer von Gl. (5.22a) kann also gegen die 1 vernachlässigt werden, d.h.:
$\underline{\tau \approx \tau_i}$. In den Experimenten mit gepulstem Atomstrahl also die "Verweilzeit" τ_i der Ionen.

b) Es sei: $\underline{\alpha \ll 1}$: Für τ aus Gl. (5.22) folgt dann:

$$\tau \approx \tau_a + \alpha\tau_i = \tau_a(1 + \alpha\tau_i/\tau_a) \quad (5.22b)$$

Da $\alpha \ll 1$ ist, liegt das Minimum der "Ionenkurve" über dem der

---

1) Solange sich nicht $\Delta\Phi$ während des j(t)-Pulses ändert, ist $\alpha = j_i/j_a$ zeitlich konstant; $\beta = j_i/j$ ist dagegen zeitabhängig. Obiges $\beta = \alpha/(1+\alpha)$ steht für den Gleichgewichtswert des Ionisierungskoeffizienten, der sich bei der Adsorption für $t \to \infty$ einstellt.

"Atomkurve", so daß $\Delta Q < o$ ist. Setzt man analog zum Grenzfall a) voraus, daß außerdem $|\Delta Q| \gtrsim o{,}5$ eV ist, dann folgt aus den Gl. (5.15) und (5.7b): $\alpha \ll P_i/P_a = \tau_a/\tau_i$; der zweite Summand in der Klammer von Gl. (5.22b) kann also gegen die 1 vernachlässigt werden, d.h.: $\underline{\tau \approx \tau_a}$

5.2.2.2 Ununterscheidbare Adteilchen

In Fig. 5.2 ist die potentielle Energie des Systems Metall + Atom bzw. Metall + Ion als Funktion des Abstandes r der Teilchen von der Oberfläche für den Fall ununterscheidbarer Adteilchen dargestellt. Das Beispiel trifft wie das der Fig. 5.1 qualitativ für

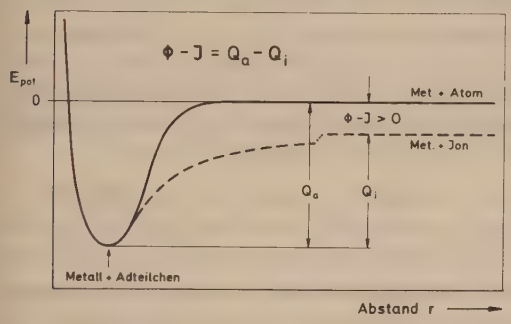


Fig. 5.2:
Potentielle Energie des Systems Metall + Atom bzw. Metall + Ion als Funktion des Abstandes r der Teilchen von der Metalloberfläche für den Fall ununterscheidbarer Adteilchen (vergl z.B. [148]); vorausgesetzt ist wieder : $\Phi > I$. Q_a, Q_i = Desorptionsenergie der Atome bzw. Ionen.

$I < \Phi$ zu. Die obere Kurve bezieht sich auf ein Atom, die untere auf ein Ion, das an die Oberfläche herangeführt wird; die gemeinsame Mulde gibt die Energie des Systems Metall + Adteilchen an. Die im Abschnitt 5.2.2.1 hypothetisch eingeführte Aktivierungsenergie ΔQ für den Ladungsaustausch tritt hier nicht auf. Aus Fig. 5.2 erhält man folgende, unabhängig vom Vorzeichen von $\Phi - I$ gültige Energiebilanz:

$$\Phi - I = Q_a - Q_i \qquad (5.26)$$

Wegen der Ununterscheidbarkeit der Adteilchen verlieren die Oberflächenkonzentrationen c_i und c_a aus Abschnitt 5.2.2.1 ihren Sinn; man kann hier nur von einer Oberflächenkonzentration c der Adteilchen sprechen. Für die Desorptionsstromdichten der Ionen und Atome erhält man daher anstelle von Gl. (5.13):

$$j_i = c \cdot P_i \quad \text{und} \quad j_a = c \cdot P_a \qquad (5.27)$$

Aus den Gl. (5.27) und (5.7b) folgt für den Ionisierungsgrad α :

$$\alpha =: \frac{j_i}{j_a} = \frac{P_i}{P_a} = \frac{\tau_{oa}}{\tau_{oi}} \cdot \exp\left(\frac{Q_a - Q_i}{kT}\right) \qquad (5.28)$$

Der Vergleich von Gl. (5.28) mit der Langmuir-Gleichung (5.5) liefert zunächst wieder das aus Fig 5.2 abgelesene Ergebnis der Gl. (5.26); außerdem folgt daraus:

$$\tau_{oa}/\tau_{oi} = g_i/g_a \qquad (5.29)$$

Für die zeitliche Änderung der Oberflächenkonzentration gilt bei fehlender Oberflächendiffusion wieder Gl. (5.17) vom Abschnitt 5.2.2.1. Mit Gl. (5.27) führt Gl. (5.17) wieder auf die Differentialgleichung (5.21) mit der Lösung (5.23). Die Zeitkonstante $1/\tau$ steht jedoch hier - im Gegensatz zu Gl. (5.22) - als Abkürzung für:

$$1/\tau =: P_i + P_a := P \quad \text{bzw.} \quad \tau = \tau_a \cdot \tau_i/(\tau_a + \tau_i) \qquad (5.3o)$$

τ ist hier identisch mit der im Abschnitt 5.1 eingeführten Verweilzeit der Adteilchen des Ionisanden. Aus den Gl. (5.3o) und (5.28) erhalten wir für die "Verweilzeiten" der Atome und Ionen:

$$\tau_a = (1+\alpha) \cdot \tau \quad \text{und} \qquad (5.31)$$

$$\tau_i = \tau_a/\alpha = \tau/\beta \qquad (5.32)$$

Aus der gleichzeitigen Messung der Verweilzeit τ und des Ionisierungsgrades α lassen sich also die Größen τ_i und τ_a bestimmen.

Für die $I^+(t)$ proportionale Desorptionsstromdichte $j_i(t)$ erhalten wir aus Gl. (5.27) durch Erweitern mit $P = P_i + P_a$ unter Berücksichtigung der Gl. (5.28) und (3.4b):

$$j_i(t) = \frac{P_i}{P_a + P_i} P \cdot c(t) = \frac{\alpha}{1+\alpha} P \cdot c(t) = \frac{\beta}{\tau} \cdot c(t) \qquad (5.33)$$

Mit c(t) aus Gl. (5.23) folgt schließlich wie im Abschnitt 5.2.2.1:

$$j_i(t) = \frac{\beta \vec{j}}{\tau} \cdot \exp(-t/\tau) \cdot \int_{-\infty}^{t} f(t) \cdot \exp(t/\tau)\, dt \qquad (5.25)$$

In folgenden beiden Grenzfällen läßt sich Gl. (5.3o) erheblich vereinfachen:

a) Es sei $\alpha \gg 1$: In diesem Falle ist $\beta \approx 1$, so daß aus Gl. (5.32) folgt:

$$\tau \approx \tau_i \qquad (5.3oa)$$

b) Es sei $\alpha \ll 1$: Aus Gl. (5.3o) folgt dann:

$$\tau \approx \tau_a \qquad (5.3ob)$$

5.2.2.3 Experimentelle Entscheidung zwischen beiden Modellen

Die Frage nach der Unterscheidbarkeit der Adteilchen läßt sich experimentell klären: Unabhängig vom Modell erhält man für Alkalien an Wolfram aus dem gepulsten Ionenstromsignal nach Gl. (5.22a) bzw. Gl. (5.3oa) die "Verweilzeit" τ_i der Ionen. Beschießt man die desorbierenden Alkali-Atome nach Abtrennung der Ionen mit Elektronen, dann läßt sich aus dem Elektronenstoß-Ionensignal die "Verweilzeit" der Atome bestimmen. Aus der Temperaturabhängigkeit von τ_i und τ_a erhält man nach der Frenkel-Gleichung (5.7b) die Desorptionsenergien Q_i und Q_a. Bei gleichzeitiger Messung der Austrittsarbeit ϕ der Oberfläche kann man bei genügend großer Meßgenauigkeit entscheiden, welche der beiden Energiebilanzen (5.12) und (5.26) die Verhältnisse richtig wiedergibt.

Solche Experimente wurden bereits 1959 von Hughes und Levinstein [19], [2o] an geätzten W-Einkristallen durchgeführt. Bei reiner Oberfläche erhielten die Autoren: $Q_a = (2{,}6o \pm o{,}1o)$eV und $Q_i = (1{,}9o \pm o{,}o5)$eV. Für die Austrittsarbeit geben sie unabhängig von der Kristallebene jedoch mit $\phi_W = (5{,}25 \pm o{,}o5)$eV einen recht großen Wert an [149]. Mit $I_{Rb} = 4{,}18$ eV erhält man durch Einsetzen in Gl. (5.12): $\Delta Q = (o{,}37 \pm o{,}2)$eV. Benutzt man für ϕ_W dagegen den von uns für eine polykristalline Oberfläche bestimmten Wert aus Gl. (4.37): $\phi_W = (4{,}6o \pm o{,}o5)$eV, dann erhält man mit den Q_a- und Q_i-Werten von Hughes und Levinstein aus Gl. (5.12): $\Delta Q = (-o{,}3 \pm o{,}2)$eV. Die Genauigkeit dieser Ergebnisse reicht nicht aus, um zwischen $\Delta Q = o$ oder $\Delta Q \neq o$ zu entscheiden; eine Stütze für die Existenz einer Aktivierungsenergie für den Ladungsaustausch stellen sie u.E. nicht dar.

Kaminsky [26] beabsichtigt, durch genaue Messungen der "Verweilzeiten" τ_i und τ_a der Alkalien an polykristallinem Wolfram diese Frage zu klären. Der kompliziertere Teil seines Programmes, nämlich die Q_a-Bestimmung, steht jedoch leider noch aus. Die von ihm erhaltenen Q_i-Werte werden mit Fehlergrenzen von $\pm o{,}o3$ eV angegeben. Sind die Fehler bei der ϕ-Bestimmung etwa ebenso groß und die

bei der schwierigeren Q_a-Bestimmung etwa doppelt so groß, dann wäre seine ΔQ-Bestimmung etwa auf $\pm 0{,}1$ eV genau.

5.3 Meßmethoden zur Bestimmung der Verweilzeit metallischer Adteilchen

5.3.1 Registrierung des gepulsten Ionenstromsignales mit einem Schreiber oder Oszillographen

Bis herab zu einigen 10^{-3}s läßt sich die Verweilzeit τ des Ionisanden bei gepulstem Atomstrahl aus der Analyse der mit einem Schreiber oder Oszillographen registrierten $I^+(t)$-Kurve bestimmen. t_1 sei die Zeit, die die rotierende Sektorscheibe zur Freigabe bzw. zum Verschließen der Rotorblende benötigt, T_p sei die Pulsperiode. Ist die Sektorscheibe gleichmäßig unterteilt, dann ist $T_p/2$ die Zeit, in der der Atomstrahl freigegeben bzw. unterbrochen ist.

Ist $t_1 \ll T_p/2$, dann erfolgt die Atomstrahlpulsung praktisch rechteckförmig; für $j(t) = \bar{j} \cdot f(t)$ erhält man:

$$f(t) = \begin{cases} 0 & \text{für } t < 0 \\ 1 & \text{für } t \geq 0 \end{cases} \quad \text{für das Durchlaßintervall (Adsorption) bzw.} \tag{5.34a}$$

$$f(t) = \begin{cases} 1 & \text{für } t < 0 \\ 0 & \text{für } t \geq 0 \end{cases} \quad \text{für das Sperrintervall (Desorption)} \tag{5.34b}$$

Mit Gl. (5.25) folgt daher für die Stromdichte der desorbierenden Ionen:

$$j_i(t) = \begin{cases} \beta \bar{j} \cdot \left[1 - \exp(-t/\tau)\right] & \text{für die Adsorption} \\ \beta \bar{j} \cdot \exp(-t/\tau) & \text{für die Desorption} \end{cases} \tag{5.35}$$

Ist $I^+(\infty)$ der Gleichgewichtswert des Ionenstromes am Auffänger des Massenspektrometers bei konstanter Aufdampfstromdichte $\bar{j}$, dann erhält man wegen der Proportionalität zwischen $I^+(t)$ und $j_i(t)$ nach Gl. (5.35) für die logarithmische Auftragung von $\left[I^+(\infty) - I^+(t)\right]$ bei der Adsorption bzw. von $I^+(t)$ bei der Desorption gegen t eine Gerade, aus deren Steigung die Verweilzeit τ des Ionisanden bestimmt werden kann.

Ist t_1 nicht mehr gegen $T_p/2$ vernachlässigbar, dann besitzt f(t)

einen trapezförmigen Verlauf. Anstelle der Gl. (5.34a) und (5.34b) gilt jetzt:

$$f(t) = \begin{cases} 0 & \text{für } t \le 0 \\ t/t_1 & \text{für } 0 \le t \le t_1 \\ 1 & \text{für } t \ge t_1 \end{cases} \quad \text{für das Durchlaßintervall (Adsorption) bzw.} \tag{5.36a}$$

$$f(t) = \begin{cases} 1 & \text{für } t \le 0 \\ 1-t/t_1 & \text{für } 0 \le t \le t_1 \\ 0 & \text{für } t \ge t_1 \end{cases} \quad \text{für das Sperrintervall (Desorption)} \tag{5.36b}$$

Für $j_i(t)$ folgt damit aus Gl. (5.25) bei Adsorption: (5.37a)

$$j_i(t) = \begin{cases} 0 & \text{für } t \le 0 \\ \beta \bar{j} \cdot \left\{ t/t_1 - \tau/t_1 \cdot \left[1 - \exp(-t/\tau) \right] \right\} & \text{für } 0 \le t \le t_1 \\ \beta \bar{j} \cdot \left\{ 1 - \tau/t_1 \cdot \left[1 - \exp(-t_1/\tau) \right] \cdot \exp\left[-(t-t_1)/\tau \right] \right\} & \text{für } t \ge t_1 \end{cases}$$

und bei Desorption: (5.37b)

$$j_i(t) = \begin{cases} \beta \bar{j} & \text{für } t \le 0 \\ \beta \bar{j} \cdot \left\{ (1-t/t_1) + \tau/t_1 \cdot \left[1 - \exp(-t/\tau) \right] \right\} & \text{für } 0 \le t \le t_1 \\ \beta \bar{j} \, \tau/t_1 \cdot \left[1 - \exp(-t_1/\tau) \right] \cdot \exp\left[-(t-t_1)/\tau \right] & \text{für } t \ge t_1 \end{cases}$$

Ein rein exponentieller Verlauf von $I^+(t)$ ist nach den Gl. (5.37a) und (5.37b) erst für $t \ge t_1$ zu erwarten.

Je kleiner die Verweilzeit des Ionisanden ist, umso größer muß die Pulsfrequenz ν_p sein. Wird ν_p bei vorgegebenem τ zu klein gewählt, dann hat $I^+(t)$ etwa den gleichen Verlauf wie der auftreffende Atomstrahl $j(t)$; arbeitet man dagegen mit einer zu großen Pulsfrequenz, dann ist das Ionenstromsignal praktisch zeitlich konstant, da es wegen der Trägheit des Adsorptions-Desorptions-Prozesses der zeitlichen Änderung von $j(t)$ nicht mehr folgen kann. Die Fehler bei der τ-Bestimmung sind am kleinsten, wenn $T_p/2$ ca. 3...5 Verweilzeiten beträgt, d.h. wenn $\nu_p \approx 1/6\tau \ldots 1/10\tau$ ist.

Mit unserer Pulsanordnung (Drehstromgenerator + Rotor) läßt sich der Atomstrahl entweder aperiodisch zu beliebig wählbaren Zeiten freigeben bzw. unterbrechen oder periodisch pulsen; die im letzten Falle erzielten stabilen Umlauffrequenzen der Sektorscheibe liegen zwischen einigen Hz und 130 Hz. Bei zweifach unterteilter Sektorscheibe beträgt die maximale Pulsfrequenz also ca. 260 Hz, so daß τ bis herab zu ca. $5 \cdot 10^{-4}$ s bestimmt werden kann. Neben der zwei-

fach unterteilten Sektorscheibe benutzten wir solche mit 6 bzw. 3o Sektoren. Die maximale Pulsfrequenz ließ sich damit auf 4 kHz erhöhen, so daß die Verweilzeitbestimmung bis herab zu ca. $3 \cdot 1o^{-5}$s ausgedehnt werden konnte.

Die Erhöhung der Pulsfrequenz durch Vergrößerung der Sektorzahl anstelle der Umlauffrequenz der Scheibe hat jedoch einen Nachteil: Während $T_p/2$ verkleinert wird, bleibt die von der Sektorzahl unabhängige Zeit t_1 konstant; das "Dach" des trapezförmigen Atomstrahlpulses wird also kürzer. Ist aber t_1 nicht mehr gegen $T_p/2$ vernachlässigbar [1], dann müssen zur τ-Bestimmung anstelle der für rechteckförmige Atomstrahlpulsung abgeleiteten Gleichung (5.35) die für trapezförmige Pulsung geltenden Gleichungen (5.37a) und (5.37b) zugrunde gelegt werden, wodurch die Auswertung jedoch recht mühsam wird. Für die τ-Bestimmung aus der $I^+(t)$-Kurvenform ist es daher nicht zweckmäßig, die Pulsfrequenz durch Vergrößerung der Sektorzahl des Rotors zu erhöhen.

Aus einem weiter unten erwähnten Grunde (Laufzeitunterschiede der Atome) bestimmten wir mit dieser Methode nur Verweilzeiten bis herab zu ca. $5 \cdot 1o^{-2}$s. Die Atomstrahlpulsung erfolgte dabei stets mit der zweifach unterteilten Sektorscheibe, und zwar meist durch aperiodisches Öffnen bzw. Verschließen der Rotorblende. Die Zeit t_1 beträgt bei dieser Betriebsform bloß einige $1o^{-3}$s, so daß für die Auswertung der $I^+(t)$-Kurve die einfache Gleichung (5.35) zugrunde gelegt werden konnte. Zur Bestimmung von Verweilzeiten $< 5 \cdot 1o^{-2}$s benutzten wir das im folgenden Abschnitt beschriebene Lock-in-Verfahren, bei dem die Form des gepulsten Atomstrahlsignales überhaupt keine Rolle spielt.

Bisher wurde nicht beachtet, daß die Atome für die Strecke s zwischen Rotor und Ionisator aufgrund ihrer Geschwindigkeitsverteilung unterschiedliche Laufzeiten t_L benötigen. Die Berücksichtigung dieses Punktes wird die Verweilzeitbestimmung aus der $I^+(t)$-Kurven-

1) Bei 2 mm hoher Strahlblende, deren Zentrum sich in 11 mm Abstand von der Rotorachse befindet, gilt bei uns für eine zweifach unterteilte Sektorscheibe: $t_1(2) = o,12 \cdot T_p/2$, für eine sechsfach unterteilte Scheibe: $t_1(6) = o,34 \cdot T_p/2$. Bei Verwendung der 3ofach unterteilten Scheibe wurde die Blendenhöhe auf 1 mm reduziert, so daß dabei gilt: $t_1(3o) = o,86 \cdot T_p/2$.

form zu kleinen τ hin begrenzen. Nach Anhang 3 beträgt die mittlere Laufzeit $\bar{t}_L$ von Indiumatomen bei einer Ofentemperatur von 800 °C und s=13 cm: $\bar{t}_L \approx 2{,}9 \cdot 10^{-4}$ s. Ausgehend von einer Maxwell-Verteilung im Ofen über die Geschwindigkeitsverteilung im gerichteten Strahl und die Laufzeitverteilung der Atome wird im Anhang 3 die Teilchenstromdichte j(t) der auf den Ionisator treffenden Atome als Funktion der Zeit für die Fälle rechteckförmiger und trapezförmiger Pulsung berechnet; dabei wird der Einfachheit halber ein Rechteck-Strahlprofil (örtlich konstante Teilchenstromdichte) vorausgesetzt [1]. Für den Fall trapezförmiger Pulsung ist das Ergebnis der Rechnung in den Figuren 5.3 und 5.4 für Pulsfrequenzen von 200 Hz und 1 kHz dargestellt [2]. Die dick strichpunktierten Trapeze geben den zeitlichen Verlauf des Atomstrahles $\hat{j}(t)$ unmittelbar hinter der Rotorblende wieder; die gegen $\hat{j}(t)$ um $\bar{t}_L$ nach rechts verschobenen dünn gestrichelten Trapeze stellen die Teilchenstromdichte j(t) der auf den Ionisator treffenden Atome bei Vernachlässigung der Laufzeitunterschiede dar; werden diese berücksichtigt, dann erhält man für j(t) die dick ausgezogenen Kurven. Bei einer Pulsfrequenz von 1 kHz - deutlich aber auch schon bei ν_p = 200 Hz - weicht j(t) am Ionisator infolge der Laufzeitunterschiede der Atome stark von der durch die Pulsung vorgegebenen Trapezform ab. Bei einem derartigen zeitlichen Verlauf der Aufdampfstromdichte ist die τ-Bestimmung aus der $I^+(t)$-Kurvenform jedoch nicht mehr möglich, ein Umstand, der in der Literatur nicht immer beachtet wurde. Die Figuren 5.3 und 5.4 zeigen, daß die Verweilzeitbestimmung nach dieser Methode mit unserer Meßanordnung (s = 13 cm!) nur bis herab zu ca. 10^{-3} s (ν_p ca. 50 Hz) zulässig ist.

5.3.2 Phasenmessungen mit einem Lock-in-Verstärker

Zur Bestimmung von Verweilzeiten $\tau \lesssim 5 \cdot 10^{-2}$ s bis herab zu einigen 10^{-5} s benutzten wir daher einen Lock-in-Verstärker (P.A.R., Modell HR-8). Damit läßt sich τ aus der Phasendifferenz zwischen den

1) Bei unserer Anordnung besitzen die Ofenöffnung und alle strahlbegrenzenden Blenden (Spalt S_1 zwischen den Vakuumkammern des Ofens und der Ionenquelle, Rotorblenden B_1 und B_2, Eintrittsöffnung im Anodenkasten der Ionenquelle) die gleiche Öffnung von 2 x 1,5 mm²; der Strahlengang sollte bei richtiger Justierung also parallel und das Strahlprofil am Ionisator etwa rechteckförmig sein.

2) Bei der Rechnung wurde eine zweifach unterteilte Sektorscheibe und eine Rotorblendenhöhe von 2 mm vorausgesetzt, d.h.: $t_1 = t_1(2) = 0{,}12 \cdot T_p/2$.

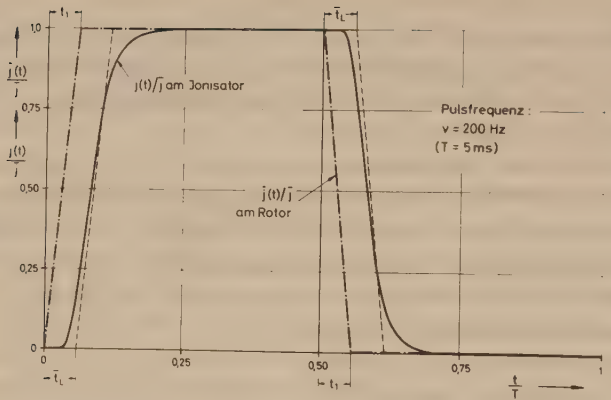


Fig. 5.3

Figuren 5.3 und 5.4: Teilchenstromdichte des Indium-Atomstrahles als Funktion der Zeit bei trapezförmiger Pulsung am Rotor für Pulsfrequenzen ν_p von 200 Hz bzw. 1 kHz.
dick strichpunktierte Trapeze: $\hat{j}(t)$ unmittelbar hinter dem Rotor
dünn gestrichelte Trapeze: j(t) am Ionisator bei Vernachlässigung der Laufzeitunterschiede.
dick ausgezogene Kurve: j(t) am Ionisator bei Berücksichtigung der Laufzeitunterschiede (Ergebnis der Rechnung von Anhang 3)
t_1 = Anstiegzeit des trapezförmigen Pulses; $\bar{t}_L$ = mittlere Laufzeit der In-Atome auf der Strecke s zwischen Rotor und Ionisator. Vorausgesetzt wurden: Ofentemperatur T_O = 800°C, s = 13 cm.

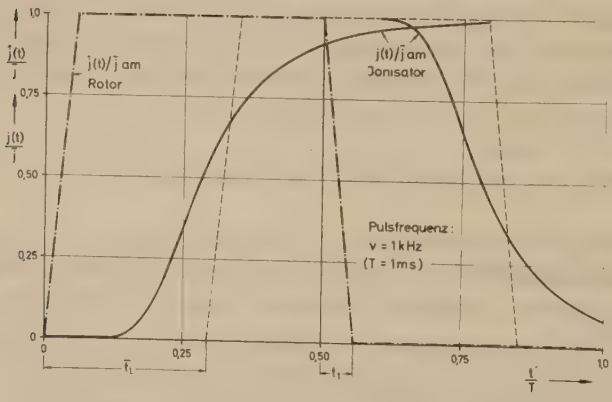


Fig. 5.4

Grundwellen des gepulsten Ionenstromsignales und eines Atomstrahl-Referenzsignales ermitteln. Die im Abschnitt 5.3.1 diskutierten Störeffekte (Trapezform, Laufzeitunterschiede) lassen sich durch Differenzmessung bei zwei verschiedenen Temperaturen eliminieren.

Zur Erzeugung des Referenzsignales wird ein Lichtstrahl synchron zum Atomstrahl von derselben Sektorscheibe gepulst (vergl. Abschn. 2 und Fig. 2.2). Das Lichtsignal gelangt über Metallspiegel durch ein Fenster auf ein außerhalb der Vakuumkammer befindliches Fotoelement. Ionenstrom- und Referenzsignal werden auf getrennte Eingänge eines Lock-in-Verstärkers gegeben und passieren auf die Pulsfrequenz abgestimmte Filter. Bevor beide Signale in einem phasenempfindlichen Gleichrichter gemischt werden, läuft das Referenzsignal durch einen Phasenschieber, in dem die Phase seiner Grundwelle um o...360 ° verschoben werden kann. Ist V_L die Gesamtverstärkung des Lock-in-Verstärkers, Δ die am Phasenschieber einstellbare Phase und C_1 der Fourier-Koeffizient der Grundwelle des Eingangssignales $U_S(t)$:

$$C_1 = \frac{1}{T_p}\int_0^{T_p} U_S(t)\cdot\exp(-i\omega_p t)\,dt\ , \qquad (5.38)$$

dann gilt für das Gleichspannungs-Ausgangssignal U_a des Lock-in-Verstärkers:

$$U_a = \frac{2}{\pi} V_L\cdot\left\{iC_1\cdot\exp(-i\Delta) + c.c.\right\} \qquad (5.39)$$

Für den Fall rechteckförmiger Pulsung ist die Teilchenstromdichte des Atomstrahles unmittelbar hinter dem Rotor gegeben durch:

$$\hat{j}(t) =: \bar{j}\hat{f}(t) \quad \text{mit} \quad \hat{f}(t) = \begin{cases} 1 & \text{für } o \leq t < T_p/2 \\ o & \text{für } T_p/2 \leq t < T_p \end{cases} \qquad (5.40)$$

Vernachlässigt man zunächst die Laufzeitunterschiede, dann gilt für die Teilchenstromdichte der auf den Ionisator treffenden Atome:

$$j(t) = \bar{j}\, f(t) = \bar{j}\, \hat{f}(t-\bar{t}_L) \qquad (5.41)$$

Durch Fourier-Zerlegung von f(t) erhalten wir [1]:

$$f(t) = \frac{1}{2} - \frac{1}{\pi}\cdot\sum_{n}^{\infty\,'}\frac{1}{n}\left[i\cdot e^{i(n\omega_p t - \lambda n)} + c.c.\right] \quad \text{mit:} \qquad (5.42)$$

1) Der Strich am Summenzeichen soll bedeuten, daß nur über die ungeraden n summiert wird.

$$\lambda_n =: n\omega_p \bar{t}_L \qquad (5.42a)$$

λ_n ist die durch die Laufzeit $\bar{t}_L$ der Atome auf der Strecke s zwischen Rotor und Ionisator hervorgerufene Phasendifferenz zwischen den (n-1)-ten Oberwellen des Ionenstromsignales und des Atomstrahl-Referenzsignales am Rotor [1]. Durch Einsetzen von Gl. (5.42) in Gl. (5.25) erhält man für die Teilchenstromdichte der desorbierenden Ionen, wenn φ_n die durch die Verweilzeit der Teilchen auf der Ionisatoroberfläche hervorgerufene Phasenverschiebung ist:

$$j_i(t) = \beta \bar{j} \cdot \left\{ \frac{1}{2} - \frac{1}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n\sqrt{1+(n\omega_p\tau)^2}} \cdot \left[i\, e^{i(n\omega_p t - \lambda_n - \varphi_n)} + c.c. \right] \right\} \qquad (5.43)$$

Dabei gilt für φ_n:

$$\left.\begin{aligned} \sin\varphi_n &= \frac{n\omega_p\tau}{\sqrt{1+(n\omega_p\tau)^2}} \\ \cos\varphi_n &= \frac{1}{\sqrt{1+(n\omega_p\tau)^2}} \end{aligned}\right\} \quad \operatorname{tg}\varphi_n = n\omega_p\tau \qquad (5.44)$$

Das Eingangssignal $U_S(t)$ des Lock-in-Verstärkers ist $j_i(t)$ proportional. Ist F die bedampfte Ionisatorfläche, T_M die Transmission des Massenspektrometers, V_B die Verstärkung des Bendix-SEV und R_E der Eingangswiderstand des Lock-in-Verstärkers, dann gilt:

$$U_S(t) = -F\, T_M\, V_B\, R_E \cdot j_i(t) =: -K_1\, j_i(t) \qquad (5.45)$$

Für den Fourier-Koeffizienten C_1 der Grundwelle von $U_S(t)$ erhalten wir aus Gl. (5.43) unter Weglassung des Index "1" an den Phasen λ und φ :

$$C_1 = K_1 \beta \bar{j} \frac{i}{\pi} \cdot \frac{e^{-i(\lambda+\varphi)}}{\sqrt{1+(\omega_p\tau)^2}} \qquad \text{mit} \qquad (5.46)$$

$$\operatorname{tg}\varphi = \omega_p \cdot \tau \qquad (5.47)$$

Mit $K_2 =: (4/\pi^2) \cdot V_L K_1 = (4/\pi^2) \cdot F\, T_M\, V_B\, R_E\, V_L$ folgt aus den Gl. (5.46) und (5.39) für das Gleichspannungs-Ausgangssignal des

1) Für die Grundwelle ist speziell: $\lambda_1 = \omega_p \bar{t}_L$; für s = 13 cm und eine Ofentemperatur von 800 °C gilt für In-Atome: $t_L = 2{,}9 \cdot 10^{-4}$ s und damit: $\lambda_1 = 0{,}105$ Grad $\cdot\, \nu_p/\mathrm{Hz}$.

Lock-in-Verstärkers:

$$U_a = K_2 \beta \bar{j} \cdot \cos\varphi \cdot \cos(\Delta + \varphi + \lambda + \pi) \qquad (5.48)$$

Das für den Spezialfall rechteckförmiger Atomstrahlpulsung und einheitlicher Laufzeit $\bar{t}_L$ der Atome hergeleitete Ergebnis der Gl. (5.48) gilt ganz allgemein, wenn man alle nicht vom Adsorptions-Desorptionsprozeß herrührenden, apparativen Phasen in λ zusammenfaßt. Die Beziehung: $\lambda = \omega_p \bar{t}_L$ ist dann durch additive Zusatzglieder zu erweitern; für trapezförmige Atomstrahlpulsung erhält man z.B. bei Vernachlässigung der Laufzeitunterschiede: $\lambda = \omega_p \bar{t}_L + \omega_p t_1/2$.

Zur τ-Bestimmung mit einem Lock-in-Verstärker nach den Gl. (5.48) und (5.47) sind verschiedene Methoden möglich. Von uns wurde folgender Weg gewählt: Zunächst stellten wir eine für die Meßtemperatur T möglichst günstige Pulsfrequenz ν_p ein. Nach Gl. (5.47) ist die Meßgenauigkeit am größten, wenn $\omega_p \tau = 1$ bzw. $T_p/2 = \pi \cdot \tau$ ist. Dann erhöhten wir die Ionisatortemperatur auf den Vergleichswert $T_o = 2800\ ^oK$. Ist T einige Hundert Grad kleiner als T_o, dann tritt durch $\tau(T_o) \ll \tau(T)$ für die gewählte Pulsfrequenz ν_p keine merkliche Phasenverschiebung $\varphi(T_o)$ zwischen Atomstrahl- und Ionenstromsignal auf, d.h. es ist: $\operatorname{tg}\varphi(T_o) = \omega_p \cdot \tau(T_o) \ll 1$ und $\cos\varphi(T_o) = 1/\sqrt{1+(\omega_p \tau(T_o))^2} \approx 1$. Durch Verschiebung der Phase des Referenzsignales wurde das Ausgangssignal bei T_o zu Null gemacht. $\Delta_o(T_o)$ sei die dazu nötige Phaseneinstellung am Phasenschieber. Nach Gl. (5.48) kann U_a nur dann gleich Null werden, wenn $\cos(\Delta + \varphi + \lambda + \pi) = 0$ wird, d.h. wenn:

$$\Delta_o(T_o) = -\left[\varphi(T_o) + \lambda\right] + \pi/2 \qquad (5.49)$$

Nachdem die Ionisatortemperatur bei konstant gehaltener Pulsfrequenz ν_p wieder auf den Wert T erniedrigt worden war, wurde das Lock-in-Ausgangssignal durch Wahl der Phase $\Delta_o(T)$ erneut zu Null gemacht. Für $\Delta_o(T)$ gilt Gl. (5.49) mit T anstelle von T_o. Für die Differenz:

$$\delta\Delta_o =: \Delta_o(T_o) - \Delta_o(T) \qquad \text{folgt:} \qquad (5.50)$$

$$\delta\Delta_o = \varphi(T) - \varphi(T_o) \approx \varphi(T) = \operatorname{arc\,tg}\left(\omega_p \cdot \tau(T)\right), \qquad (5.51)$$

also:

$$\tau = \operatorname{tg}\left[\delta\Delta_o / 2\pi\nu_p\right] \qquad (5.52)$$

Die in λ steckenden apparativen Phasen fallen bei der Differenz-

bildung heraus. Die Verweilzeit $\tau(T)$ des Ionisanden läßt sich also - unabhängig von der Form der Atomstrahlpulsung - aus der Differenz $\delta\Delta_o$ der Phasenverschiebungen zwischen den Grundwellen des Atomstrahlreferenz- und Ionenstromsignales bei der Meßtemperatur T und einer Vergleichstemperatur T_o bestimmen.

5.4 Meßergebnisse und Diskussion

5.4.1 Verweilzeit und Desorptionsenergien als Funktionen der Sauerstoffbedeckung

5.4.1.1 Vorbemerkungen und experimentelle Einzelheiten

Bei unseren Experimenten stellten wir fest, daß die Verweilzeit τ von Indium an Wolfram nicht nur von der Temperatur, sondern auch stark von der Sauerstoffbedeckung der Oberfläche abhängig ist. Vor jeder Messung wurde daher unser Wolframband durch Glühen bei T_o = 28oo °K zunächst gereinigt. Zur Zeit t = o wurde dann die Ionisatortemperatur auf den gewünschten Wert T erniedrigt und die Verweilzeit τ, der Ionisierungsgrad α sowie die Änderung ΔU_K der Kontaktspannung zwischen Ionisator und Anodenkasten (vergl. Abschnitt 3.3) in Abhängigkeit von der Zeit t nach der Temperaturerniedrigung, in der die Sauerstoffbedeckung der Oberfläche wächst, gemessen. Das Ionenstromsignal $I^+(t)$ konnte dazu wahlweise auf einen Schreiber (Honeywell Y 153 X 16), einen Oszillographen (Tektronix 533 A) oder einen Lock-in-Verstärker (PAR-HR8) umgeschaltet werden. Diese Experimente wurden für Temperaturen zwischen 9oo °K und 195o °K bei Variation des Sauerstoffpartialdruckes p_{O_2} von o,4 nTorr bis ca. 1oo nTorr durchgeführt. Für $p_{O_2} \lesssim$ 1o...2o nTorr konnten $\tau(t)$ bzw. $\alpha(t)$ und $\Delta U_K(t)$ durch abwechselndes Umschalten von $I^+(t)$ in einem Meßgang bestimmt werden. Für größere p_{O_2} wurde jedes Experiment unter gleichen Bedingungen zweimal hintereinander durchgeführt, wobei im ersten Durchgang $\alpha(t)$ und $\Delta U_K(t)$, im zweiten $\tau(t)$ verfolgt wurden [1].

1) Aus der $\Delta U_K(t)$-Kenntnis des ersten Meßganges konnte die Kontaktspannungs-Kompensationsspannung im zweiten Durchgang laufend so nachgeregelt werden, daß das Ionenstromsignal bei der τ-Messung stets optimale Größe besaß.

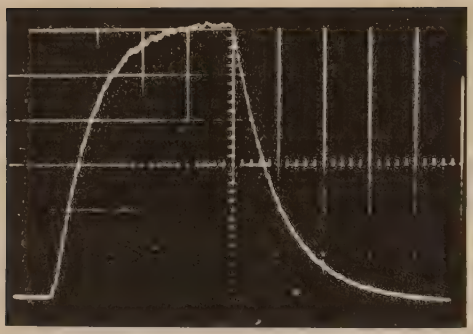
Im Abschnitt 3.3 wurde gezeigt, daß die mit dem dort beschriebenen Kompensationsverfahren gemessene Änderung ΔU_K der Kontaktspannung mit der durch Adsorption von Fremdatomen (Sauerstoff) hervorgerufenen Austrittsarbeitsänderung $\Delta\phi$ der Ionisatoroberfläche übereinstimmt. Sie wurde außerdem aus den α-Messungen gemäß Abschnitt 3.2 berechnet. Aus der Kombination der $\tau(t)$- und $\Delta\phi(t)$-Messungen bei gleichem p_{O_2} wurde über den Zusammenhang zwischen $\Delta\phi$ und θ_σ (vergl. Gl. (4.42) und (4.58)) die Verweilzeit τ der Indiumadteilchen als Funktion der Sauerstoffvorbelegung θ_O der W-Oberfläche bestimmt.

Die $\tau(t)$-Messungen wurden je nach Temperatur und Sauerstoffbedekkung mit dem jeweils günstigsten der im Abschnitt 5.3 beschriebenen Meßverfahren durchgeführt:

a) Für $\tau \lesssim 5 \cdot 10^{-2}$ s arbeiteten wir mit dem Lock-in-Verstärker; die Frequenz der Atomstrahlpulsung wurde der Verweilzeit stets möglichst gut angepaßt. Zwischen je zwei $\tau(t)$-Messungen wurde das gepulste Ionenstromsignal zur α-Bestimmung auf den Schreiber gegeben. Da dessen Einstellzeit von ca. 0,5 s groß gegen $5 \cdot 10^{-2}$ s ist, zeigt der Schreiber den zeitlichen Mittelwert des Ionenstromes an.

b) Für Verweilzeiten zwischen ca. $5 \cdot 10^{-2}$ s und ca. 3 s wurde τ aus der mit dem Oszillographen registrierten $I^+(t)$-Kurve bestimmt. Die Modulation des Atomstrahles erfolgte dabei vorwiegend durch aperiodisches Öffnen und Verschließen der Rotorblende. Die Zeit t_1, die die Sektorscheibe bei dieser Betriebsform zum Schließen der Blende benötigt, betrug bloß einige ms, so daß die τ-Bestimmung aus der $I^+(t)$-Kurve mit der für rechteckförmige Atomstrahlpulsung hergeleiteten Gleichung (5.35) durchgeführt werden konnte. Zur α-Messung wurde der stationäre Wert des Ionenstromes bei offener Blende auf den Schreiber gegeben. Fig. 5.5 zeigt als Beispiel den für T = 1070 °K bei vollständig mit Sauerstoff bedeckter Oberfläche mit dem Oszillographen registrierten Ionenstromverlauf $I^+(t)$ während der Adsorption und Desorption. Bei einem Zeitmaßstab von 0,5 s/Skt. folgt aus dem Oszillogramm nach Gl. (5.35): $\tau \approx 0{,}45$ s. Mit dem zugehörigen Wert $\alpha = 45$ erhalten wir nach den Gl. (5.31) und (5.32): $\tau_a \approx 20{,}5$ s und $\tau_i \approx 0{,}455$ s. In diesem Falle ist also $\tau \approx \tau_i$.

c) Für Verweilzeiten $\gtrsim 5$ s benutzten wir zur Registrierung von $I^+(t)$ anstelle des Oszillographen den Schreiber.



Figur 5.5:
Oszillogramm des zeitlichen Verlaufes des In-Ionendesorptionsstromes bei gepulstem Atomstrahl: T = 1070 °K, Sauerstoffvorbelegung $\Theta_0 = 1$. Ein Skt. am Bildschirm entspricht 0,5 s.

Die τ-Bestimmung während der Einstellung der Sauerstoffbedeckung ist nur dann sinnvoll, wenn folgende Voraussetzungen erfüllt sind:
1) τ muß klein sein gegen die Zeit, in der sich die Sauerstoffoberflächenkonzentration - und damit $\Delta\phi$ - merklich ändert. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, dann ändert sich τ wegen seiner Θ_0-Abhängigkeit während des Indium-Adsorptions- und Desorptionsintervalles und die für zeitlich konstantes τ hergeleitete Gleichung (5.35) ist nicht mehr anwendbar. Außerdem wird in diesem Falle z.B. der zeitliche Anstieg des Ionenstromes während der Indium-Bedampfung nicht allein durch die Einstellung der In-Oberflächenkonzentration gemäß $j_i = c \cdot P_i$, sondern auch durch die Zunahme des mit $\Delta\phi$ wachsenden Ionisierungsgrades α bestimmt. Voraussetzung 1 ist umso besser erfüllt, je größer T und je kleiner p_{O_2} ist. Bei Temperaturen von ca. 1000 °K trifft sie selbst für $p_{O_2} < 1$ nTorr während der Anfangseinstellung der Sauerstoffadsorption in den ersten 1...2 Stunden nach der Temperaturerniedrigung nicht zu.
2) Die Indium-Oberflächenbedeckung Θ_{In} darf nicht größer als ca. 1 % werden, da sie sonst $\Delta\phi$ und τ merklich beeinflußt. Ist $\bar{j}$ die Aufdampfstromdichte des Atomstrahles und c_M die In-Oberflächenkonzentration bei monoatomarer Bedeckung, dann gilt im Gleichgewicht:

$$\Theta_{In}(Gl.) = \bar{j}\tau/c_M \qquad (5.53)$$

Rechnet man mit $c_M =: 1 \cdot 10^{15}$ cm^{-2} und mit dem für die meisten Experimente gewählten Wert $\bar{j} = 5 \cdot 10^{10}$ cm^{-2}s^{-1}, dann lautet die For-

derung: $\tau < 200$ s.

Für die in den Abschnitten 5.4.1.2 und 5.4.1.3 dargestellten Ergebnisse sind beide Bedingungen stets erfüllt. Im Abschnitt 5.4.1.4 berichten wir dagegen über Messungen, bei denen insbesondere Voraussetzung 2 nicht mehr gilt; wir werden dabei zeigen, wie man auch in diesen Fällen die Verweilzeit τ abschätzen kann.

5.4.1.2 Meßergebnisse bei kleinen In-Oberflächenkonzentrationen

In Fig. 5.6 sind unsere bei $p_{O_2} \approx 0{,}4$ nTorr für verschiedene Temperaturen T zwischen 1925 °K und 1025 °K erhaltenen $\tau(t)$-Ergebnisse als Funktion der Zeit nach der Temperaturerniedrigung von

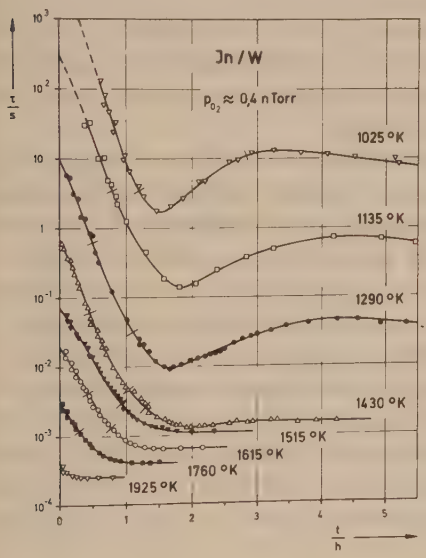


Fig. 5.6:
Zeitliche Einstellung der mittleren Verweilzeit τ von Indium an Wolfram bei Adsorption von Sauerstoff ($p_{O_2} \approx 0{,}4$ nTorr) für verschiedene Temperaturen zwischen 1925 °K und 1025 °K. Zur Zeit t = 0 wurde die Ionisatortemperatur jeweils von 2800 °K auf die angegebenen Werte erniedrigt.

2800 °K auf T dargestellt. Die dünnen Striche senkrecht zu den Kurven geben die Wechsel des Meßverfahrens an (Schreiber, Oszillograph, Lock-in-Verstärker bei verschiedenen Pulsfrequenzen). Wie aus dem glatten Verlauf der τ-Meßpunkte an diesen Umschaltstellen hervorgeht, liefern die verschiedenen Methoden gut übereinstimmende Werte. In den Kurven der Fig. 5.6 spiegelt sich neben der nach

der Frenkel-Gleichung erwarteten Temperaturabhängigkeit eine starke Abhängigkeit der Verweilzeit von der Sauerstoffbedeckung der Oberfläche wider. Die zu den $\tau(t)$-Kurven der Fig. 5.6 gehörenden $\Delta\phi(t)$-Kurven sind für T = 1925 °K, 1760 °K, 1615 °K und 1515 °K in Fig. 4.13, für T = 1430 °K und 1290 °K in Fig. 4.14 enthalten.

Für T = 1925 °K ändern sich bei dem hier gewählten $p_{O_2} \approx$ 0,4 nTorr $\Delta\phi$ und τ nur schwach mit t. In den $\tau(t)$-Kurven für T = 1760... 1430 °K, deren zugehörigen $\Delta\phi$-Gleichgewichtswerte von 0,46 eV auf 0,95 eV ansteigen, nimmt die Verweilzeit in den ersten 1...2 Stunden nach der Temperaturerniedrigung um 1...3 Zehnerpotenzen ab; diese Abnahme ist umso ausgeprägter, je kleiner T ist. Nach den entsprechenden $\Delta\phi(t)$-Kurven ist der Ionisierungsgrad α gemäß Gl. (5.5) hier stets klein gegen 1, so daß diese τ-Werte nach Gl. (5.31) die "Verweilzeit" τ_a der Indiumatome darstellen. τ_a nimmt also mit wachsender Sauerstoffbedeckung ab; in der gewählten lg $\tau(t)$-Darstellung erfolgt diese Abnahme anfangs etwa linear. Die Gleichgewichtswerte von τ und $\Delta\phi$ werden gleichzeitig erreicht.

In den Kurven für T = 1290 °K, 1135 °K und 1025 °K, für die $\Delta\phi$(Gl.) von 1,25 eV auf ca. 1,6 eV ansteigt, zeigt τ anfangs den gleichen Gang mit t wie bei höheren Temperaturen. Ca. 1,5 Stunden nach der Temperaturerniedrigung durchläuft $\tau(t)$ jedoch ein Minimum und nimmt dann zunächst wieder zu. Dieses Minimum ist bereits bei der 1430 °K-Kurve schwach angedeutet vorhanden. Aus den zugehörigen $\Delta\phi(t)$-Kurven folgt, daß die τ-Minima unabhängig von T stets bei $\Delta\phi$ = 0,87...0,90 eV, d.h. bei Θ_0 = 0,48...0,50 angenommen werden. Mit weiter wachsendem $\Delta\phi$, d.h. für größere t, wird die Verweilzeit τ der In-Adteilchen zunächst wieder größer, durchläuft bei $\Delta\phi \approx$ 1,20...1,25 eV ein flaches Maximum, fällt dann wieder leicht ab und erreicht schließlich gleichzeitig mit $\Delta\phi(t)$ ihren Gleichgewichtswert.

Rechnet man die $\tau(t)$-Kurven über Gl. (5.31) in $\tau_a(t)$-Kurven um, dann treten die Maxima nicht mehr auf [1]. Die $\tau_a(t)$-Kurven steigen nach Durchlaufen der Minima, deren Werte sich bei der Umrechnung

1) Nach Gl. (5.31) gilt für $\alpha \ll 1: \tau \approx \tau_a$. Für $\Delta\phi$ = 1,18 eV ist gerade $I = \phi$, d.h. nach Gl. (5.5): $\alpha = 1/2$. Vergl.: Die τ-Maxima treten bei $\Delta\phi \approx$ 1,20...1,25 eV auf.

nur geringfügig erhöhen, monoton auf ihre Endwerte an; für T = 1025 °K ist dieser etwa um einen Faktor 3,5 größer als der Maximalwert der entsprechenden τ-Kurve. Die starke Abnahme von τ_a für Θ_0 = o...ca. o,5 und der sich anschließende, schwächer ausgeprägte Wiederanstieg von τ_a für $\Theta_0 \approx$ o,5...1 sind auf entsprechende Änderung der Adsorptionsenergie Q_a von Indiumatomen an Wolfram mit der Sauerstoffbedeckung zurückzuführen.

In den Figuren 5.7 ... 5.9 ist der zeitliche Einstellvorgang der Verweilzeit τ der In-Adteilchen während der Sauerstoffadsorption bei T = 1695 °K, 157o °K bzw. 143o °K für verschiedene p_{O_2} dargestellt. Die zugehörigen Δφ(t)-Kurven findet man in den Figuren 4.15 ... 4.17. Die an Hand der Fig. 5.6 beschriebenen Effekte treten hier deutlicher ausgeprägt auf: lg τ nimmt anfangs wieder etwa linear mit t ab. Die Neigung dieser linearen Kurvenstücke ist etwa proportional zu p_{O_2}, wobei der Proportionalitätsfaktor unabhängig von der Temperatur ist.

In Fig. 5.7 (T = 1695 °K) erreichen die ersten 5 τ(t)-Kurven, für die Δφ(Gl.) < o,9 eV ist, mit wachsendem p_{O_2} kleiner werdende Endwerte. Bei der 11o nTorr-Kurve, deren Gleichgewichtswert von Δφ nach Fig. 4.15 o,95 eV beträgt, durchläuft τ ein Minimum und steigt danach wieder leicht an. In Fig. 5.8 (T = 157o °K) wird das τ-Minimum bereits für p_{O_2} = 9,5 nTorr erreicht; der zugehörige Gleichgewichtswert von Δφ beträgt o,9 eV. Mit wachsendem Sauerstoffpartialdruck verschieben sich die Minima zu kleineren Zeiten hin; sie besitzen jedoch für alle p_{O_2} etwa den gleichen Wert und werden stets dann durchlaufen, wenn Δφ ≈ o,85...o,9o eV beträgt. Dasselbe gilt auch für die bei T = 143o °K aufgenommenen Kurven der Fig. 5.9, in der τ(t) das Minimum bereits für p_{O_2} = 1,8 nTorr (Δφ(Gl.) = 1,o1 eV) durchläuft. Die nach dem Wiederanstieg erreichten Endwerte von τ nehmen für die zwischen 1,8 nTorr und 7,5 nTorr aufgenommenen Kurven mit wachsendem p_{O_2} zu. Die 7,5 nTorr-Kurve, deren Δφ(Gl.) = 1,2 eV beträgt, erreicht gerade das τ-Maximum. Die bei 2o nTorr aufgenommene Kurve durchläuft schließlich das Maximum und nimmt für größere t wieder leicht ab.

5.4.1.3 Die Konstanten der Frenkel-Gleichung als Funktionen der Sauerstoffbedeckung

Für die logarithmische Auftragung von τ_a bzw. τ_i gegen 1/T erwar-

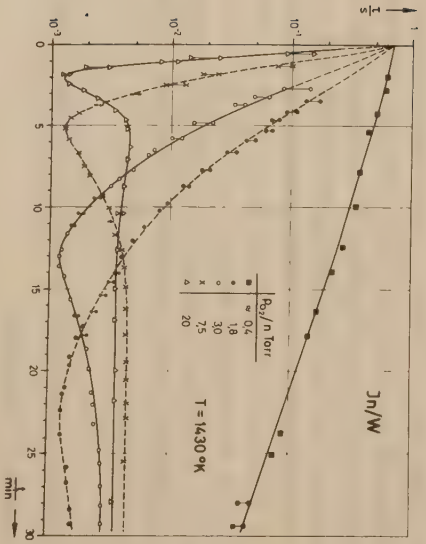


Fig. 5.9

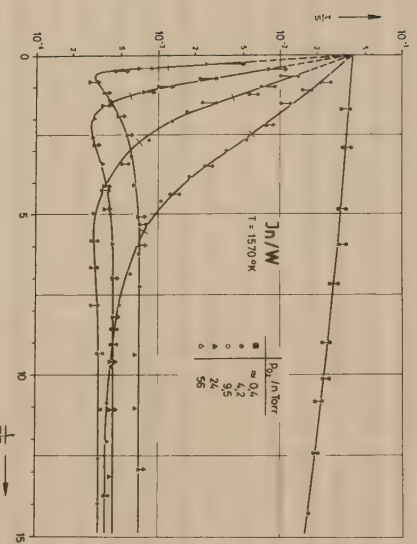


Fig. 5.8

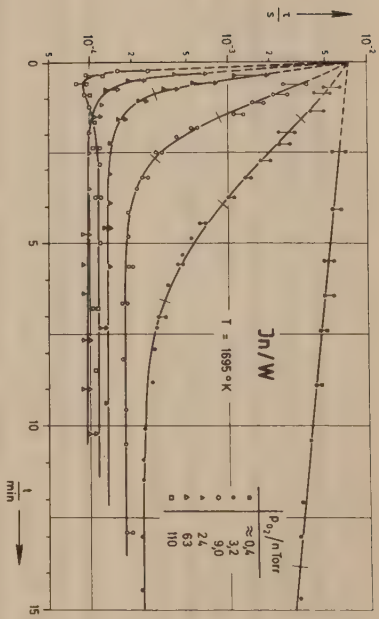


Fig. 5.7

Figuren 5.7...5.9: Zeitliche Einstellung der mittleren Verweilzeit τ von Indium an Wolfram bei Adsorption von Sauerstoff für T = 1695 °K, 1570 °K und 1430 °K; Parameter ist der Sauerstoffpartialdruck p_{O_2}. Der Zeitnullpunkt ist wie in Fig. 5.6 definiert.

tet man nach der Frenkel-Gleichung (5.7b) Geraden, aus deren Steigungen die Desorptionsenergien Q_a und Q_i und aus deren Ordinatenschnittpunkten die praeexponentiellen Faktoren τ_{oa} und τ_{oi} bestimmt werden können. Nach den in den Figuren 5.6 ... 5.9 dargestellten Ergebnissen sind diese Größen jedoch von der Sauerstoffbedeckung der Oberfläche abhängig. Die aus der Kombination unserer $\tau(t)$- und $\alpha(t)$-Messungen erhaltenen τ_a-Werte wurden daher für verschiedene, jeweils konstante Θ_0 logarithmisch gegen 1/T aufgetragen. Die Ergebnisse sind in Fig. 5.1o dargestellt. Da der Gang von τ_a mit Θ_0 bei $\Theta_0 \approx$ o,5 sein Vorzeichen wechselt, wurden der Übersichtlichkeit halber nur τ_a-Werte für Θ_0 = o ... o,5 eingetragen. Die schwarz markierten Werte wurden aus der Extrapolation der $\tau(t)$-Meßkurven zu kleineren t hin gewonnen. In Übereinstimmung mit Gleichung (5.7b) lassen sich unsere Resultate in der lg $\tau_a(\frac{1}{T})$-Darstellung bei jeweils konstantem Θ_0 über viele Zehnerpotenzen durch Geraden darstellen, deren Steigungen mit wachsendem Θ_0 zwischen o und o,5 abnehmen. Die lineare Beziehung zwischen lg τ_a und 1/T ist - was aus Fig. 5.1o nicht hervorgeht - auch für Θ_0 = o,5 ... 1 erfüllt; Die Steigungen der Geraden nehmen hier jedoch mit wachsender Sauerstoffbedeckung wieder zu. Für die Ordinatenschnittpunkte der Geraden gilt dasselbe mit umgekehrtem Vorzeichen: Sie wachsen für Θ_0 = o ... o,5 und nehmen mit weiter wachsendem Θ_0 wieder ab.

Darüber hinaus besitzen die lg $\tau_a(1/T)$-Geraden für alle Θ_0 in guter Näherung einen gemeinsamen Schnittpunkt [1] bei ca. 385o °K; er liegt außerhalb des der Verweilzeitmessung zugänglichen Temperaturintervalles. Wie aus Fig. 5.1o hervorgeht, verursacht eine Zunahme der Sauerstoffbedeckung von Θ_{0a} auf Θ_{0b} (mit $\Theta_{0a} < \Theta_{0b} <$ o,5) bei niedrigen Temperaturen eine wesentlich größere Abnahme von τ_a als bei höheren Temperaturen. Bei $T = T_{is}$ = 385o °K, der sogenannten isokinetischen Temperatur, soll sich eine Änderung von Θ_0 nach Fig. 5.1o überhaupt nicht auf τ_a auswirken; für $T > T_{is}$ soll der Einfluß der Sauerstoffbedeckung auf τ_a sein Vorzeichen wechseln.

---

1) Die Geraden der Fig. 5.1o wurden so eingezeichnet, daß sie bei möglichst guter Berücksichtigung der Meßpunkte alle durch diesen Schnittpunkt gehen. Er wurde als Mittelpunkt des "Schnittintervalles" festgelegt, das die Geraden bei optimaler Berücksichtigung der Meßpunkte bilden.

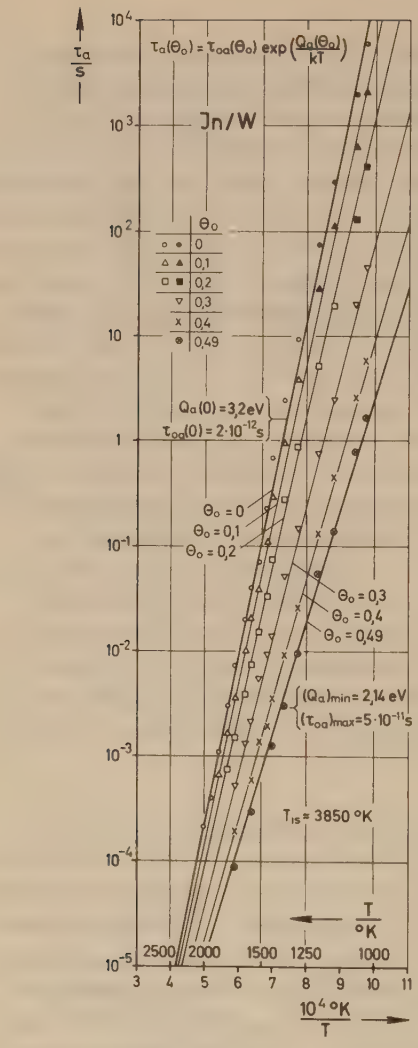


Fig. 5.1o:

Zur Bestimmung der Desorptionsenergie Q_a von Indiumatomen von Wolfram in Abhängigkeit von der Sauerstoffvorbelegung Θ_O der Oberfläche: "Verweilzeit" τ_a von Indiumatomen an Wolfram als Funktion der Temperatur für Θ_O zwischen o und ca. o,5. In der lg $\tau_a(1/T)$-Darstellung liegen die zu gleichem Θ_O gehörigen τ_a-Werte in guter Näherung auf Geraden. (gefüllte Markierungen: Werte, die aus der Extrapolation der $\tau(t)$-Meßkurven zu kleineren t hin erhalten wurden).

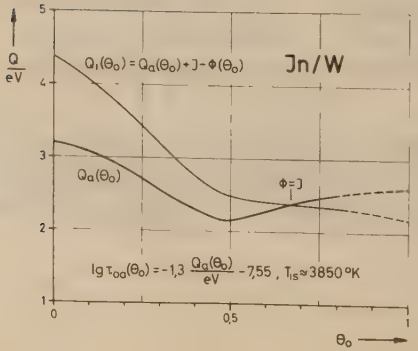


Fig. 5.11:

Desorptionsenergien Q_a und Q_i von Indiumatomen und -ionen an Wolfram als Funktionen der Sauerstoffbelegung Θ_O der Oberfläche:
$Q_a(\Theta_O)$: aus den Geradensteigungen der Fig. 5.1o bestimmt.
$Q_i(\Theta_O)$: aus $Q_a(\Theta_O)$ und $\Delta\Phi(\Theta_O)$ über die Energiebilanz der Gl. (5.26a) berechnet.

Während die der Geradensteigung proportionale Desorptionsenergie Q_a für $\Theta_0 = o \ldots o,5$ abnimmt und für Θ_0 zwischen o,5 und 1 wieder wächst, nimmt der durch den Ordinatenschnittpunkt festgelegte praeexponentielle Faktor τ_{oa} für $\Theta_0 = o \ldots o,5$ ab und für $\Theta_0 = o,5 \ldots 1$ wieder zu. Wegen des gemeinsamen Schnittpunktes der $\lg \tau_a(1/T)$-Geraden bei $T_{is} = 385o\ ^oK$ erhalten wir zwischen $\lg \tau_{oa}$ und Q_a eine für alle Θ_0 geltende lineare Beziehung:

$$\lg \left[\tau_{oa}(\Theta_0)/s\right] = -1,3\ Q_a(\Theta_0)/eV - 7,55 \qquad (5.54)$$

Die durch Gl. (5.54) dargestellte gegensinnige Änderung von Q_a und τ_{oa} mit der (hier) als Parameter auftretenden Sauerstoffbedeckung Θ_0 wird als "Kompensationseffekt der Verweilzeit" bezeichnet. Wir werden darauf im Abschnitt 5.4.2.2 ausführlich eingehen. An dieser Stelle sei lediglich darauf hingewiesen, daß wir auch bei der im Abschnitt 4.3.3 beschriebenen Bestimmung der Verweilzeit von Sauerstoffatomen an Wolfram einen solchen Kompensationseffekt beobachtet hatten (vergl. Fig. 4.2o und Gl. (4.64)). Während dort jedoch die Abhängigkeit der Verweilzeit von der Eigenbedeckung untersucht wurde, betrachten wir hier die Abhängigkeit der Verweilzeit von Indium von der Sauerstoffbedeckung der Oberfläche. Der Kompensationseffekt der Gl. (5.54) stellt also eine Variante des Effektes der Gl. (4.64) dar.

Die aus unseren Verweilzeitmessungen gewonnene Abhängigkeit der Desorptionsenergien Q_a und Q_i von Indiumatomen und -ionen auf Wolfram von der Sauerstoffbedeckung Θ_0 ist in Fig. 5.11 dargestellt. Während die $Q_a(\Theta_0)$-Kurve direkt aus den Steigungen der $\lg \tau_a(1/T)$-Geraden ermittelt wurde, bestimmten wir $Q_i(\Theta_0)$ aus $Q_a(\Theta_0)$ und $\Phi(\Theta_0)$ über die Energiebilanz der Gl. (5.26): [1)]

$$Q_i = Q_a - (\Phi - I) \qquad (5.26a)$$

Bei reiner Wolfram-Oberfläche erhalten wir für die Desorptionsenergie $Q_a(o)$ von Indiumatomen:

$$Q_a(o) = (3,2 \pm o,1)\ eV \qquad (5.55)$$

Mit wachsender Sauerstoffbedeckung nimmt Q_a zunächst leicht, für Θ_0 zwischen ca. o,15 und o,4o jedoch stark ab. Bei $\Theta_0 \lesssim o,5$ erreicht

1) Gl. (5.26) gilt für den Fall ununterscheidbarer Adteilchen (vergl. Abschnitt 5.2.2.2)

Q_a mit 2,15 eV ein Minimum, um mit weiter wachsendem Θ_o wieder leicht anzusteigen. Bei vollständig mit Sauerstoff bedeckter Oberfläche gilt:

$$Q_a(1) \approx 2{,}6 \text{ eV} \qquad (5.56)$$

Die Desorptionsenergie Q_i der Indiumionen fällt monoton mit wachsender Sauerstoffbedeckung; die Abnahme ist im Θ_o-Intervall zwischen o und o,5 wesentlich stärker als für größere Θ_o. Bei reiner bzw. vollständig bedeckter Oberfläche gilt:

$$Q_i(o) = (4{,}38 \pm o{,}15) \text{ eV} \qquad (5.57)$$

$$Q_i(1) \approx 2{,}2 \text{ eV} \qquad (5.58)$$

Aus $Q_a(\Theta_o)$ ergeben sich für den praeexponentiellen Faktor τ_{oa} nach Gl. (5.54) speziell folgende Werte [1]:

$$\tau_{oa}(\Theta_o) = \begin{cases} 2 \cdot 1o^{-(12\pm o,2)} \text{ s} \\ 5 \cdot 1o^{-(11\pm o,2)} \text{ s} \\ 1 \cdot 1o^{-(11\pm o,2)} \text{ s} \end{cases} \quad \text{für } \Theta_o = \begin{cases} o \\ o{,}5 \\ 1 \end{cases} \qquad (5.59)$$

Die τ_{oa}-Variation mit Θ_o ist längst nicht so groß wie bei der Verweilzeit von Sauerstoffatomen an Wolfram (vergl. Abschnitt 4.3.3.1: Gl. (4.61) und (4.65)). Für den praeexponentiellen Faktor τ_{oi} der "Ionenverweilzeit" gilt nach Gl. (5.29):

$$\tau_{oi} = (g_a/g_i) \cdot \tau_{oa} = 2\,\tau_{oa} \qquad (5.29a)$$

5.4.1.4 Meßergebnisse bei höheren In-Oberflächenkonzentrationen

Ist die im Abschnitt 5.4.1.1 genannte Bedingung $\Theta_{In}(\text{Gl.}) < o{,}o1$ verletzt, dann läßt sich die Verweilzeit τ nicht mehr mit den im Abschnitt 5.3 beschriebenen Methoden bestimmen. Mit wachsender In-Oberflächenkonzentration wird die Austrittsarbeit des Ionisators erniedrigt ($\Delta\phi_{In} < o$) und die Größe τ selbst verändert. Die während der In-Adsorption (Bedampfungsintervall) und -Desorption gemessenen $I^+(t)$-Kurven weichen jetzt stark von dem durch Gl. (5.35) gegebenen exponentiellen Verlauf ab. In Fig. 5.12 sind zwei derartige Einstellvorgänge dargestellt, die bei $T \approx 91o\ ^oK$

[1] Da aus der $\lg \tau_a(1/T)$-Darstellung $\lg \tau_{oa}$ und nicht τ_{oa} selbst bestimmt wird, geben wir den Fehler der τ_{oa}-Werte im Exponenten der Zehnerpotenz an.

und einer auf $5 \cdot 10^{11}$ cm^{-2} s^{-1} erhöhten Aufdampfstromdichte $\bar{j}$ gewonnen wurden. Der Parameter, auf den wir an Hand der Fig. 5.15 noch näher eingehen werden, ist die Sauerstoffvorbelegung Θ_O der W-Oberfläche und damit nach Abschnitt 5.4.1.3 die Verweilzeit τ der Indiumadteilchen. Letztere wurde aus dem etwa exponentiellen

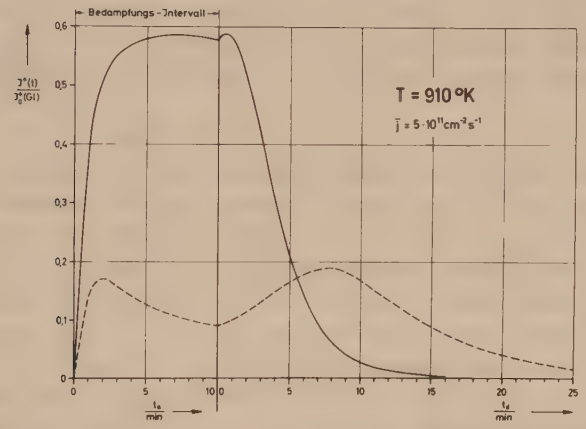


Fig. 5.12: Zeitlicher Verlauf des In-Ionenemissionsstromes bei der Adsorption und Desorption einer In-Teilchenschicht mit höherem Bedeckungsgrad Θ_{In} bei 910 °K (Umzeichnung von Registrierstreifen).
ausgezogene Kurve: $\Theta_O = 0{,}81$, $\tau \approx 150$ s , $\Theta_{In}(Gl.) \approx 0{,}08$
gestrichelte Kurve: $\Theta_O = 0{,}75$, $\tau \approx 360$ s , $\Theta_{In}(Gl.) \approx 0{,}18$
(Erläuterung der Parameter im Text).

Endverlauf des Ionenstromes bei der Desorption abgeschätzt und beträgt für die ausgezogene Kurve ca. 150 s, für die gestrichelte ca. 360 s. Als Bedeckungsgrad $\Theta_{In}(Gl.)$ im Indium-Adsorptionsgleichgewicht erhält man damit nach Gl. (5.53) die Werte 0,08 bzw. 0,18. Aufgetragen wurde das Verhältnis:

$$\frac{I^+(t)}{I_o^+(Gl)} = \frac{\text{gemessener Ionenstrom}}{\text{aus } \Delta\Phi_O \text{ berechn. Ionenstr. im In-Ads.-Gleichgew. für } \Delta\Phi_{In} = 0}$$

als Funktion der Zeit t_a nach Freigabe bzw. der Zeit t_d nach Unterbrechung des Atomstrahles. Im Adsorptionsintervall durchlaufen beide Kurven nach steilem Anfangsanstieg ein Maximum und nehmen mit weiter wachsender Bedampfungszeit t_a wieder ab, da sich die Zunahme der In-Oberflächenkonzentration jetzt stärker auf die Austrittsarbeit als auf die Desorption $j_i = c\, P_i$ auswirkt. Nach

Unterbrechung des Atomstrahles steigt der Ionenstrom zunächst an und durchläuft ein Maximum, ehe er mit weiter wachsendem t_d schließlich auf Null absinkt. Im Adsorptionsintervall-Maximum erreicht der Ionenstrom bei der ausgezogenen Kurve ($\tau \approx 150$ s) ca. 59 %, bei der gestrichelten Kurve ($\tau \approx 360$ s) bloß ca. 17 % seines durch das jeweilige $\Delta\phi_0$ gegebenen Gleichgewichtswertes $I_o^+(Gl.)$, der sich bei $\Delta\phi_{In} = o$ einstellen würde. Mit wachsendem τ - bzw. mit wachsendem Θ_{In} - verschiebt sich das Adsorptionsmaximum zu kleineren, das Desorptionsmaximum zu größeren Zeiten hin [1].
Ähnliche Kurven wurden von Popp [24] für Kalium an Wolfram gemessen.

Mit Hilfe des Kontaktspannungs-Kompensationsverfahrens konnten wir die zeitliche Einstellung der Austrittsarbeitsänderung $\Delta\phi(t) = \Delta\phi_o(t) + \Delta\phi_{In}(t)$ während der Bedampfung und Desorption verfolgen. Die Ergebnisse solcher bei $p_{O_2} \approx o{,}4$ nTorr, $\bar{j} = 5 \cdot 10^{11}\,cm^{-2}s^{-1}$ und Ionisatortemperaturen $T \approx 960\,^oK$, $930\,^oK$ und $910\,^oK$ durchgeführten Messungen sind in den Figuren 5.13 ... 5.15 dargestellt. Die beiden gestrichelt eingezeichneten Kurven haben die gleiche Bedeutung wie in den Figuren 4.14, 4.18 und 4.19: Sie stellen die nach unseren Ergebnissen des Abschnittes 4 für den Anfangs- und Endwert von p_{O_2} erwartete zeitliche Einstellung von $\Delta\phi_0$ bei vernachlässigbarer Sauerstoffdesorption dar. Den In-Atomstrahl ließen wir nur zu bestimmten Zeiten - jeweils etwa für 10 Minuten - auf die Oberfläche auftreffen; diese Bedampfungsintervalle sind in den Figuren 5.13 ... 5.15 durch dicke waagrechte Striche gekennzeichnet. Die durch volle Kreise markierten $\Delta\phi$-Werte wurden während der In-Adsorption, die durch offene Kreise markierten während der Desorption bestimmt. Die (nicht eingezeichnete) Einhüllende der Meßwerte zu Beginn der Adsorptions- und am Ende der Desorptionsintervalle gibt den allein von der Sauerstoffadsorption herrührenden Anteil $\Delta\phi_0(t)$ der Austrittsarbeitsveränderung wieder; sie liegt zwischen den gestrichelt markierten Grenzkurven: Trotz wiederholter In-Bedampfung wird die zeitliche Einstellung der Sauerstoffoberflächenkonzentration offensichtlich nicht merklich gestört.

1) Das während der Desorption auftretende Maximum ist i.allg. etwas größer als das bei der Adsorption. Mögliche Ursachen: a) $\Delta\phi_O$ ist in der Zwischenzeit leicht gestiegen; b) bei $T \approx 900\,^oK$ muß man den Einfluß der Oberflächendiffusion berücksichtigen; die Emission erfolgt dann bei der Desorption von einer Fläche, die größer als die Aufdampfzone ist.

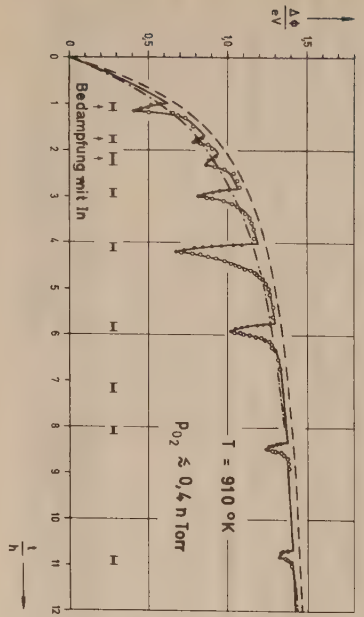


Fig. 5.15

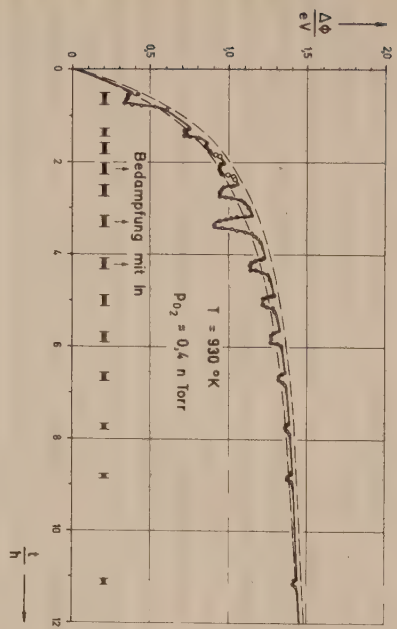


Fig. 5.14

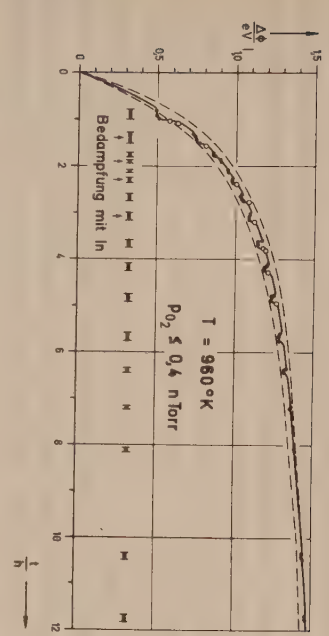


Fig. 5.13

Figuren 5.13 ... 5.15: Zeitliche Einstellung der Austrittsarbeitsveränderung $\Delta\phi$ von Wolfram bei Adsorption von Sauerstoff und Indium für T = 960 °K, 930 °K und 910 °K. Die In-Bedampfungsintervalle sind durch dicke waagrechte Striche markiert.
volle Kreise: Kontaktspannungs-$\Delta\phi$-Werte während der In-Adsorption
offene Kreise: Kontaktspannungs-$\Delta\phi$-Werte während der In-Desorption

Die durch Adsorption von Indium hervorgerufene Austrittsarbeitserniedrigung $\Delta\phi_{In}$ wächst bei konstanter Aufdampfstromdichte $\bar{j}$ und jeweils etwa gleich langer Bedampfungszeit zunächst mit fallender Temperatur von Fig. 5.13 zu Fig. 5.15. Bei festem T ist sie außerdem stark abhängig von der Sauerstoffoberflächenkonzentration. Setzt man analog zu Gl. (4.42):

$$\Delta\phi_{In} = -(c_M \mu_{In} e / 2 \varepsilon_o) \cdot \Theta_{In} \qquad (\Delta\phi_{In}<o,\ \mu_{In}>o) \qquad (5.6o)$$

dann folgt mit Gl. (5.53), daß die Austrittsarbeitserniedrigung $\Delta\phi_{In}(Gl.)$ im In-Adsorptionsgleichgewicht der Verweilzeit τ proportional ist. Vergleicht man nun den in Fig. 5.6 für $p_{O_2} \approx o,4$ nTorr dargestellten Verlauf von $\tau(t)$ für die kleinsten dort vorkommenden Temperaturen mit dem Gang der Gleichgewichtswerte $\Delta\phi_{In}(Gl.)$ [1] während der Einstellung der Sauerstoffadsorption, dann stellt man fest, daß sich die $\tau(t)$-Abhängigkeit über die $\Delta\phi_{In}(Gl.)$-Werte qualitativ in den Figuren 5.13 ... 5.15 widerspiegelt. Die in den ersten 1 ... 2 Stunden nach der Temperaturerniedrigung gewonnenen Ergebnisse wollen wir ausklammern, da die Größe des Ionenstromsignales bei Temperaturen von ca. 9oo °K für genaue Messungen nicht ausreicht, solange $\Delta\phi_O$ kleiner als ca. o,6 eV ist, und da sich in dieser Zeitspanne $\Delta\phi_O$ noch relativ stark während der In-Adsorptions-Desorptionsintervalle ändert. Für größere t erkennt man in dem Gang von $\Delta\phi_{In}(Gl.)$ mit der Zeit nach der Temperaturerniedrigung deutlich die Zunahme der Verweilzeit nach dem bei $\Delta\phi_O \approx o,9$ eV liegenden τ-Minimum, das bei $\Delta\phi_O \approx 1,2$ eV erreichte τ-Maximum und die sich mit weiter wachsendem $\Delta\phi_O$ anschließende Wiederabnahme der Verweilzeit. Quantitativ erwartet man jedoch z.B. für das Verhältnis der $\Delta\phi_{In}(Gl.)$-Werte bei $\Theta_O \approx o,72$ (τ-Maximum) und bei $\Theta_O \approx 1$ nach den Verweilzeitmessungen des Abschnittes 5.4.1.2 im Gegensatz zu den Ergebnissen der Figuren 5.13 ... 5.15 nur etwa einen Faktor 2. Dieser Unterschied ist jedoch einleuchtend. Nach [89] erwartet man, daß die Größe τ_a mit wachsender Eigenbedeckung abnimmt. Die Verweilzeit τ der In-Adteilchen, der $\Delta\phi_{In}(Gl.)$ proportional ist, setzt sich jedoch nach Gl. (5.31) gemäß:

$$\tau = \tau_a / (1+\alpha) \qquad (5.31a)$$

1) Das In-Adsorptionsgleichgewicht wurde bei unseren Messungen zwar meist nicht abgewartet; aus dem Gang der $\Delta\phi_{In}(t_a)$-Kurven läßt sich das jeweilige $\Delta\phi_{In}(Gl.)$ jedoch abschätzen.

aus τ_a und α zusammen. Während in den $\tau(t)$-Kurven der Figuren 5.6 ... 5.9 das Anwachsen des Ionisierungsgrades mit Θ_0 trotz weiteren Anstieges von τ_a den Wiederabfall von τ hervorrief, nimmt hier die Verweilzeit τ wegen der α-Abnahme mit wachsender Indiumbedekkung in der Umgebung des τ-Maximums zu.

Die in der Figur 5.12 dargestellten Ionenstromeinstellungen während der Adsorption und Desorption von Indium gehören zur 6. bzw. 7. In-Bedampfung der Fig. 5.15. Bei der 6. Bedampfung (gestrichelte Kurve der Fig. 5.12) nimmt die Austrittsarbeitsänderung während der In-Adsorption von $\Delta\phi_0 = 1{,}30$ eV auf $\Delta\phi = \Delta\phi_0 + \Delta\phi_{In} = 1{,}02$ eV ab, bei der 7. Bedampfung (ausgezogene Kurve der Fig. 5.12) ändert sie sich jedoch bloß von 1,38 eV auf 1,24 eV.

Wie die Kurven der Fig. 5.12 deutlich zeigen, kann die Verweilzeit τ bei höheren In-Bedeckungen nicht mehr mit den im Abschnitt 5.3 erläuterten Methoden bestimmt werden. Zur τ-Ermittlung kann man jetzt folgende Wege einschlagen: a) Da der Endverlauf der $I^+(t_d)$-Kurve die In-Desorption bei kleinen Bedeckungen wiedergibt, sollte er durch eine Exponentialfunktion beschrieben werden, so daß man τ aus der lg $I^+(t_d)$-Auftragung für große t_d entnehmen kann. Zur Kontrolle der Voraussetzung vernachlässigbarer In-Oberflächenkonzentration dient die Prüfung der Konstanz von $\Delta\phi$. Da bei niedrigen Temperaturen jedoch die Oberflächendiffusion sicher eine Rolle spielen wird [1], werden die auftreffenden In-Atome von der auf 2 mm Länge ausgeblendeten Aufdampfzone im Laufe der Meßzeit zu den kälteren Enden des Wolframbandes hin wandern, so daß diese Methode zu große τ-Werte liefern dürfte. b) Die Messung der zeitlichen Einstellung von $\Delta\phi_{In}$ während der In-Adsorption und -desorption bietet eine zweite Möglichkeit zur τ-Bestimmung: Bei zeitlich konstanter Aufdampfstromdichte $\bar{j}$ gilt für die zeitliche Änderung des Bedeckungsgrades Θ_{In} nach den Gl. (5.17) und (5.27):

$$\dot{\Theta}_{In} = \bar{j}/c_M - (P_i + P_a)\,\Theta_{In} = \bar{j}/c_M - P\Theta_{In} \qquad (5.61)$$

Vernachlässigt man die Θ_{In}-Abhängigkeit der Desorptionswahrscheinlichkeiten P_i und P_a, dann läßt sich Gl. (5.61) integrieren; mit

1) Ist D die Diffusionskonstante für die Oberflächendiffusion der Adteilchen, dann wird der Ausdruck $\bar{x} = (D\cdot\tau)^{1/2}$ als "Diffusionslänge" bezeichnet (vergl. z.B. [24]). $\bar{x}$ wächst exponentiell mit abnehmender Temperatur.

der Anfangsbedingung $\Theta_{In}(o) = o$ erhält man z.B. für die Adsorption:

$$\Theta_{In}(t_a) = (\bar{j}\tau/c_M) \cdot \left[1 - \exp(-t_a/\tau)\right] \qquad (5.62)$$

Mit den Gl. (5.62) und (5.6o) läßt sich die Verweilzeit τ der Adteilchen aus der Messung von $\Delta\Phi_{In}(t_a)$ bestimmen. Für die 5. ... 8. In-Bedampfung der Fig. 5.14 ($T \approx 93o\ ^oK$) erhalten wir damit die in Tabelle II dargestellten Werte:

Tabelle II

		In-Bedampfung der Fig. 5.14 Nr.			
		5.	6.	7.	8.
$\frac{\tau}{s}$ aus	$\frac{\Delta\Phi_{In}(t_a)}{\Delta\Phi_{In}(t_d)}$	15o 18o	27o 31o	17o 18o	9o 1oo

Entsprechend folgt für die 4. ... 7. In-Bedampfung der Fig. 5.15 ($T \approx 91o\ ^oK$):

Tabelle III

		In-Bedampfung der Fig. 5.15 Nr.			
		4.	5.	6.	7.
$\frac{\tau}{s}$ aus	$\frac{\Delta\Phi_{In}(t_a)}{\Delta\Phi_{In}(t_d)}$	35o 43o	54o 84o	32o 43o	15o 16o

Nach den Ergebnissen des Abschnittes 5.4.1.3 liegen obige τ-Werte zwar in der richtigen Größenordnung, sie fallen jedoch - insbesondere um das τ-Maximum herum - etwas zu groß aus. Die aus dem $\Delta\Phi_{In}(t_d)$-Verlauf erhaltenen Werte sind außerdem - besonders bei großen In-Oberflächenkonzentrationen - größer als die aus dem Adsorptionsverlauf bestimmten. Dieses Verhalten kann mit der auf Seite 114 unten erwähnten, für die Umgebung des τ-Maximums verständlichen Zunahme von τ mit wachsendem Θ_{In} erklärt werden.

Mit den aus der Extrapolation der $\Delta\Phi_{In}(t_a)$-Kurven der Fig. 5.13 ... 5.15 abgeschätzten Gleichgewichtswerten der Austrittsarbeitserniedrigung $\Delta\Phi_{In}(Gl.)$ folgt als Mittelwert für den Proportionalitätsfaktor zwischen $\Delta\Phi_{In}$ und Θ_{In} aus Gl. (5.6o) ca. -1,9 eV. Mit

$c_M =: 1 \cdot 1o^{15}$ cm^{-2} erhalten wir damit für das mittlere Dipolmoment μ_{In} der In-Adteilchen an der W-O-Oberfläche:

$$\mu_{In} \approx + 1 \text{ D} \quad ^{1)} \tag{5.63}$$

Da bei der Bestimmung von μ_{In} neben den Fehlern bei der Extrapolation der $\Delta\Phi_{In}(t_a)$-Kurven auch die Fehler der τ - und $\bar{j}$-Bestimmung eingehen, ist unsere μ_{In}-Angabe der Gl. (5.63) bloß auf einen Faktor ca. 2 genau.

Wahl [15o] stellt einige empirische Beziehungen zur Abschätzung des Dipolmomentes eines an einer W-Oberfläche adsorbierten metallischen Teilchens auf. Aus seiner Auftragung der gemessenen μ-Werte gegen die Differenz $\Delta\chi^P$ der Paulingschen Elektronegativitäten $^{2)}$ der freien Atome des Grundmetalles und der Adteilchen folgert er:

$$\mu/D \approx 11 \cdot (\Delta\chi^P/eV)^3 \tag{5.64}$$

Da χ^P für Wolfram und Indium jeweils ca. 1,7 eV beträgt [118], erhält man aus Gl. (5.64): $\mu_{In} \approx$ o. Bei Auftragung der Dipolmomente gegen die Differenz der Austrittsarbeiten findet Wahl folgende Relation:

$$\mu/D \approx 1{,}5 \cdot \left[(\Phi_W - \Phi_A)/eV\right]^2 \tag{5.65}$$

Φ_A ist dabei die Austrittsarbeit des aus den Atomen der Adteilchen gebildeten Metalles. Mit unserem $\Phi_W = 4{,}6o$ eV und $\Phi_A = \Phi_{In} = 4{,}o8$ eV [112] folgt aus Gl. (5.65): $\mu_{In} \approx o{,}4$ D. Setzt man jedoch für Φ_W den beim Maximum der $\tau(t)$-Kurven vorliegenden Wert der Austrittsarbeit der gut 7o % mit Sauerstoff bedeckten W-Oberfläche ein (5,8 eV), dann liefert Gl. (5.65): $\mu_{In} \approx 4$D. Wahl trägt schließlich alle ihm bekannten μ-Meßwerte gegen die Differenz aus der Austrittsarbeit Φ_W des Wolframs und der Ionisierungsenergie I_A der Adteilchen auf. Aus dieser Darstellung erwartet man für das Dipolmoment von Indium an Wolfram - je nachdem, ob man für Φ_W 4,6o eV oder 5,8 eV einsetzt - Werte von ca. 3,5 D bzw. ca. 7 D.

---

1) 1 D = 1 Debye =: (1 esE · 1 cm) · $1o^{-18}$ ≙ $3{,}34 \cdot 1o^{-3o}$ Asm ≙ o,2o8 e Å

2) vergl. Fußnote 1 auf S. 77

5.4.2 Diskussion

5.4.2.1 Vergleich unseres $Q_a(o)$-Wertes mit Werten aus theoretisch-empirischen Modellen

Für die Adsorptionsenergie $Q_a(o)$ von Indiumatomen auf einer reinen Wolframoberfläche galt nach Gl. (5.55): $Q_a(o) = (3{,}2 \pm o{,}1)$ eV. Dieses experimentelle Ergebnis wollen wir nun mit $Q_a(o)$-Werten vergleichen, die man aus verschiedenen theoretisch-empirischen Modellen erhält.

a) Rechnet man mit reiner Bildkraftwechselwirkung zwischen den Adteilchen und der Metalloberfläche, dann gilt für einfach positiv geladene In-Adteilchen an Wolfram mit $\Phi_W = 4{,}6o$ eV und $I_{In} = 5{,}78$ eV:

$$Q_a(o) = \frac{1}{4\pi\epsilon_o}\,\frac{e^2}{4r_o} + (\Phi_W - I_{In}) = \frac{3{,}6\ \text{eV}}{r_o/\text{Å}} - 1{,}18\ \text{eV} \qquad (5.66)$$

Setzt man für den Abstand r_o der Adteilchen von der Metalloberfläche den Radius des einfach geladenen positiven In-Ions ein (1,o4 Å [118]), dann erhält man: $Q_a(o) \approx 2{,}3$ eV; dieser Wert ist erheblich kleiner als unser experimentell bestimmter.

b) In den ursprünglich auf die Adsorption von Gasen an Metallen angewandten Verfahren von Eley [133] und Stevenson [134] wird die Adsorption als Resonanz der Grenzzustände ionischer und kovalenter Bindung aufgefaßt und die Adenergie in Analogie zu den Verfahren der Molekülchemie [118] berechnet. Unter der Voraussetzung, daß bei der Chemisorption keine Metall-Metall-Bindung aufgebrochen wird, erhält man nach diesen Autoren für die Adenergie von Indium an Wolfram:

$$Q_a(o)/\text{eV} = \frac{1}{2}\cdot\left[\nu\cdot E(W\text{-}W)/\text{eV} + D(In_2)/\text{eV}\right] + \left[(\chi^P_W - \chi^P_{In})/\text{eV}\right]^2 \qquad (5.67)$$

Der erste Summand stellt den kovalenten, der zweite den heteropolaren Bindungsanteil dar. ν ist die Wertigkeit, mit der die In-Atome an die Oberfläche gebunden sind. Für die Energie E(W-W) einer W-W-Bindung wird gesetzt:

$$E(W\text{-}W) = \frac{1}{6}\cdot E_S(W)\ ^{1)} \qquad (5.58)$$

---

1) Vergl. Fußnote auf Seite 78

Dabei ist $E_S(W)$ die Sublimationsenergie von Wolfram, die nach [137] $E_S(W) = 2o2$ kcal/mol $\triangleq$ 8,75 eV beträgt. $D(In_2)$ ist die Dissoziationsenergie des Indium-Moleküls In_2; nach [126] gilt: $D(In_2) = 19,5$ kcal/mol $\triangleq$ o,85 eV. Je nachdem, ob man für ν 1 oder 3 einsetzt, erhält man für den kovalenten Anteil 1,15 eV bzw. 2,6o eV.

Im heteropolaren Bindungsanteil ersetzt Eley die Differenz der Paulingschen Elektronegativitäten durch das Oberflächendipolmoment μ; beachtet man unsere μ-Normierung (vergl. Abschn. 4.3.1.2.1), dann ist nach Eley:

$$\Delta\chi^P/eV = \frac{1}{2} \cdot \mu/D \qquad (5.69)$$

Mit dem von uns abgeschätzten Wert der Gl. (5.63): $\mu_{In} \approx 1$ D erhält man:

$$\frac{Q_a(o)}{eV} = \begin{cases} 1,15 + o,25 = 1,4o & \text{für } \nu = 1 \\ 2,6o + o,25 = 2,85 & \text{für } \nu = 3 \end{cases} \qquad (5.7o)$$

Stevenson ersetzt die Elektronegativität χ_W^P des Grundmetalles Wolfram durch die Metall-Elektronegativität $\chi_W^{P\,Me} = o,356 \cdot \Phi_W$, für die wir mit $\Phi_W = 4,6o$ eV erhalten: $\chi_W^{P\,Me} = 1,63$ eV. Da $\chi_{In}^P \approx 1,7$ eV beträgt [118], liefert der heteropolare Anteil bei der Stevenson-Methode praktisch keinen Beitrag, so daß für $Q_a(o)$ folgt:

$$\frac{Q_a(o)}{eV} = \begin{cases} 1,15 & \text{für } \nu = 1 \\ 2,6o & \text{für } \nu = 3 \end{cases} \qquad (5.71)$$

c) Speziell für die Chemisorption metallischer Adteilchen an Metalloberflächen stellten Levine und Gyftopoulos [148] ein Modell auf, in dem die Adenergie Q_a wieder in einen ionischen und einen kovalenten Anteil zerlegt wird:

$$Q_a = Q_a^{(i)} + Q_a^{(k)} \qquad (5.72)$$

Ist $F \cdot e$ die Ladung der Adteilchen ($o<F<1$), dann setzen die Autoren, wenn man von einem nicht ins Gewicht fallenden Korrekturfaktor absieht, für den ionischen Anteil:

$$Q_a^{(i)} = F \cdot \Phi_W \qquad (5.73)$$

Bei reiner Oberfläche erhalten sie ohne Berücksichtigung der Selbstdepolarisation für F:

$$F = 0{,}422 \cdot \frac{(\Phi_W - \Phi_{In})/eV}{(r_W + r_{In})/Å} \qquad (5.74)$$

r_W und r_{In} sind die Paulingschen Einwertigkeitsradien der Wolfram- bzw. Indiumatome. Mit $\Phi_W = 4{,}6o$ eV, $\Phi_{In} = 4{,}o8$ eV [112] und $r_W = 1{,}32$ Å, $r_{In} = 1{,}44$ Å [118] folgt: F = o,o9. Bei Berücksichtigung der Selbstdepolarisation reduziert sich dieser Wert je nach Wertigkeit des Indiums (v=1 oder 3) auf o,o78 bzw. o,o67, so daß folgt:

$$\frac{Q_a^{(i)}(o)}{eV} = \begin{cases} 0{,}35 & \text{für } v = 1 \\ 0{,}3o & \text{für } v = 3 \end{cases} \qquad (5.73a)$$

Der kovalente Bindungsanteil

$$Q_a^{(k)} = S \cdot q \cdot \sqrt{E_S(W) \cdot E_S(In)} \qquad (5.75)$$

enthält die Wurzel aus dem Produkt der Sublimationswärmen des Wolframs und des Indiums. Mit $E_S(W) = 2o2$ kcal/mol ≙ 8,72 eV und $E_S(In) = 56{,}8$ kcal/mol ≙ 2,46 eV [137] erhält man für die Wurzel 4,63 eV. Der Faktor S berücksichtigt die Bindungsstärke [118] der die Bindung erzeugenden Valenzzustände. Je nachdem, ob man für die Wertigkeit v des Indiums an der Oberfläche 1 oder 3 setzt, ist S nach den Autoren o,67 oder o,88. Der Faktor q berücksichtigt, daß sich die Zahl der Valenzelektronen wegen der Ladung e F der Adteilchen bei der Adsorption ändert; da für Indium an Wolfram $F \ll 1$ ist, kann $q \approx 1$ gesetzt werden. Für den kovalenten Bindungsanteil der Gl. (5.75) folgt damit:

$$\frac{Q_a^{(k)}(o)}{eV} = \begin{cases} 3{,}1 & \text{für } v = 1 \\ 4{,}o5 & \text{für } v = 3 \end{cases} \qquad (5.75a)$$

Aus den Gl. (5.72), (5.73a) und (5.75a) erhält man nach Levine und Gyftopoulos also für die gesamte Adenergie von Indium an reinem Wolfram:

$$\frac{Q_a(o)}{eV} = \begin{cases} 3{,}45 & \text{für } v = 1 \\ 4{,}35 & \text{für } v = 3 \end{cases} \qquad (5.78)$$

Der Wert für $\nu = 1$ stimmt recht gut mit unserem experimentellen Wert der Gl. (5.55) überein.

d) Wahl [15o] geht von der Vorstellung einer ionisch-metallischen Resonanzbindung aus. Die Sublimationsenergie E_S stellt eine typische metallische Bindungsenergie dar. Bei Auftragung der bei reiner Oberfläche gemessenen Adenergien Q_a gegen E_S stellt er fest, daß die Q_a-Werte derjenigen Elemente, für die man vorwiegend metallische Bindung erwartet, in guter Näherung auf einer Geraden liegen. Für den daraus folgenden Zusammenhang zwischen dem metallischen Bindungsanteil $Q_a^{(m)}(o)$ und der Sublimationsenergie erhält Wahl:

$$Q_a^{(m)}(o)/eV \approx 1 + o{,}85\ E_S/eV \qquad (5.79)$$

Für Elemente mit rein metallischer Bindung ist $Q_a = Q_a^{(m)}$; für Systeme mit echter metallisch-ionischer Resonanzbindung gilt: $Q_a = Q_a^{(m)} + Q_a^{(i)}$. Der ionische Anteil $Q_a^{(i)}$ läßt sich nach Wahl näherungsweise beschreiben durch:

$$Q_a^{(i)}(o)/eV \approx \nu \cdot (\Delta\chi^P/eV)^2 \qquad (5.8o)$$

Dabei ist ν die Wertigkeit der Adteilchen und $\Delta\chi^P$ die Differenz der Paulingschen Elektronegativitäten der Atome des Grundmetalles und der Adteilchen. Da $\chi_W^P \approx \chi_{In}^P \approx 1{,}7$ eV ist [118], entfällt bei uns der ionische Anteil. Mit $E_S(In) = 2{,}46$ eV [137] erwartet man nach Gl. (5.79) also $Q_a(o) = Q_a^{(m)}(o) = 3{,}1$ eV, was in beachtlicher Übereinstimmung mit unserem experimentellen Ergebnis (5.55) ist.

5.4.2.2 Praeexponentieller Faktor τ_o und Kompensationseffekt

Als Kompensationseffekt bei der Verweilzeit bezeichnet man die sehr häufig beobachtete Erscheinung, daß sich die Desorptionsenergie Q und der praeexponentielle Faktor τ_o der Frenkel-Gleichung bei Variation eines beide Größen beeinflussenden Parameters - in den meisten Fällen ist dies der Bedeckungsgrad der Oberfläche - gegensinnig ändern. Erhält man für die Auftragung von $\lg\tau$ gegen $1/T$ für jeweils konstantes Θ Geraden (vergl. Fig. 4.2o und Fig. 5.1o), die sich in einem gemeinsamen Punkte bei $T := T_{is}$ (isokinet. Temperatur) schneiden, dann spricht man von einem "linearen loga-

rithmischen Kompensationseffekt":

$$\lg \frac{\tau_o}{s} = - \frac{\lg e}{k \cdot T_{is}} Q + \lg \frac{\tau_{is}}{s} \qquad (5.81)$$

Dabei ist $\tau_{is} =: \tau(T_{is})$ die von Θ unabhängige "isokinetische Lebensdauer".

Einen linearen logarithmischen Kompensationseffekt hatten wir sowohl für die (indirekt bestimmte) Verweilzeit von Sauerstoffatomen an Wolfram in Abhängigkeit von der Sauerstoffbedeckung Θ_O (Eigenbedeckung) als auch für die (direkt bestimmte) Verweilzeit von Indiumatomen an Wolfram in Abhängigkeit von der Sauerstoffvorbelegung Θ_O (Fremdbedeckung) erhalten. Für Sauerstoff an Wolfram galt:

$$\lg \tau_o/s \approx - 1{,}6\ Q/eV - 3{,}4 \qquad \text{mit} \qquad (4.64)$$

$$T_{is} \approx 3150\,^{o}K \qquad \text{und} \qquad \tau_{is} \approx 4 \cdot 10^{-4} s \qquad (4.62)$$

Für den praeexponentiellen Faktor τ_o galt bei reiner Oberfläche:

$$\tau_o(o) = 8 \cdot 10^{-14}\ s \qquad (4.61)$$

Die entsprechenden Ergebnisse für die "Verweilzeit" von Indiumatomen an Wolfram lauteten:

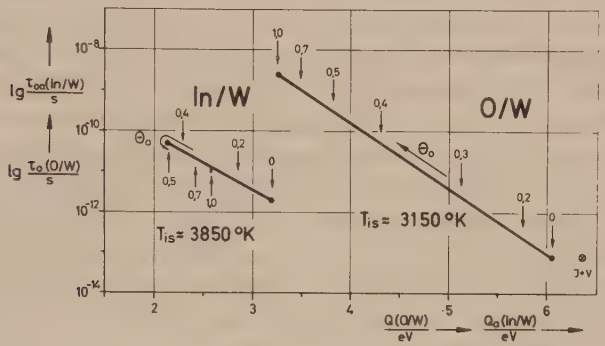
$$\lg \tau_{oa}/s = - 1{,}3\ Q_a/eV - 7{,}55 \qquad \text{mit} \qquad (5.54)$$

$$T_{is} \approx 3850\ ^{o}K \qquad \text{und} \qquad (\tau_a)_{is} \approx 3 \cdot 10^{-8}\ s \quad \text{und}$$

$$\tau_{oa}(o) = 2 \cdot 10^{-12}\ s \qquad (5.59)$$

In Fig. 5.16 sind die durch die Gleichungen (4.64) und (5.54) gegebenen $Q(\Theta_O) - \tau_o(\Theta_O)$ - Kombinationen für Sauerstoff an Wolfram und die $Q_a(\Theta_O) - \tau_{oa}(\Theta_O)$ - Kombinationen für Indium an Wolfram dargestellt. Die mit Bezugspfeilen versehenen Zahlen geben die Parameterwerte Θ_O der jeweiligen Sauerstoffbedeckung an. Der mit "J + V" markierte Punkt rechts unten in Fig. 5.16 stellt die bei reiner Oberfläche von Johnson und Vick [3] erhaltene $Q - \tau_o$ - Kombination für Sauerstoff an reinem Wolfram dar. Für Sauerstoffatome an Wolfram nimmt Q mit wachsendem Θ_O monoton ab, τ_o dagegen monoton zu (vergl. Abschn. 4.3.3.1). Für Indiumatome an Wolfram ändern

sich $Q_a(\Theta_0)$ und $\tau_{oa}(\Theta_0)$ ebenfalls gegensinnig, jedoch nicht monoton mit Θ_0; der Gang dieser Größen mit Θ_0 ändert bei $\Theta_0 \approx 0{,}5$ seine Richtung (vergl. Abschn. 5.4.1.3).



Figur 5.16: Linearer logarithmischer Kompensationseffekt zwischen praeexponentiellem Faktor τ_0 der Frenkel-Gleichung und Desorptionsenergie Q für:
a) Sauerstoffatome an Wolfram: Gl. (4.64); Parameter ist der Sauerstoffbedeckungsgrad Θ_0 (Eigenbedekkung)
b) Indiumatome an Wolfram: Gl. (5.54); Parameter ist die Sauerstoffvorbelegung Θ_0 der Oberfläche (Fremdbedeckung)

Ein derartiger Kompensationseffekt wurde zuerst bei der Reaktionskinetik der heterogenen Katalyse von Constable [121] beobachtet. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsrate R ist dort gegeben durch:

$$R = A \cdot \exp(-E/kT) \qquad (5.82)$$

Dabei ist A ein Häufigkeitsfaktor und E die Aktivierungsenergie der Reaktion. Gleichung (5.82) ist das Analogon zur Frenkel-Gleichung für die Desorptionswahrscheinlichkeit P. Für die meisten bei der heterogenen Katalyse gefundenen Kompensationseffekte gilt analog zu Gl. (5.81):

$$\lg A/s^{-1} = (E/a) + b \qquad (a, b = \text{Konstanten}) \qquad (5.83)$$

Parameter für die verschiedenen E-A-Kombinationen ist entweder die Temperatur, bei der der Katalysator hergestellt oder vorbehandelt wurde, oder die Zusammensetzung des Katalysators. Ein Bei-

spiel für den ersten Fall ist die Zersetzung von N_2O an CuO-Katalysatoren [122]: Während E mit der zwischen 45o °C und 68o °C variierten Herstellungstemperatur des Katalysators von 1o kcal/mol auf 45 kcal/mol wächst, nimmt lg A/s^{-1} von 2,5 auf 12 zu; A selbst wächst also um mehr als 1o Zehnerpotenzen. Als Beispiel für den zweiten Fall sei die Reaktion $C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$ an Katalysatoren vom Typ $M^{III}_3O_2$ mit M^{III} = Al, In, Sc, La, Seltene Erden [123] genannt. Bei Variation vom M^{III} ändert sich E zwischen 13 kcal/mol und 32 kcal/mol bei gleichzeitiger Änderung von A um mehr als 4 Zehnerpotenzen. Ausführliche Zusammenstellungen der bei der heterogenen Katalyse beobachteten Kompensationseffekte findet man bei Cremer [124] und Thomas [125]. Aus den Tabellen von [124] geht z.B. hervor, daß je nach Reaktion Änderungen des Häufigkeitsfaktors A zwischen 2 und 19 Zehnerpotenzen festgestellt wurden; die zugehörigen isokinetischen Temperaturen liegen zwischen ca. 2oo °K und 12oo °K.

Bei der Desorption von Wolframoberflächen (Verweilzeitmessungen) wurden lineare logarithmische Kompensationseffekte bei Variation der Eigenbedeckung und bei Variation des Ionisanden gefunden. Für den ersten Fall hat kürzlich Wahl [15o] Beispiele zusammengestellt; seine Tabelle sei hier wiedergegeben:

Tabelle IV: Linearer logarithmischer Kompensationseffekt bei der Desorption von eigenbedeckten W-Oberflächen (nach Wahl [15o]):

Adteilchen	$\frac{Q_a(o)}{kcal/mol}$	$\frac{(\tau_a)_{is}}{s}$	$\frac{T_{is}}{°K}$	Gültigkeitsbereich	Autoren
Hg	44	$1o^{-2}$	65o	$o,2<\Theta_{Hg}<o,5$	Swanson [31]
K	61	$1o^{-3}$	1o5o	$o,3<\Theta_K<o,7$	Schmidt [34]
Ba	87	$1o^{-1}$ ... $1o^{-3,5}$	16oo ... 24oo		Utsugi [28]
Sr	97	$1o^{-1,5}$	16oo	$o<\Theta_{Sr}<1$	Madey [32]
O	14o	$4 \cdot 1o^{-4}$	315o	$o<\Theta_O<1$	Waßmuth diese Arbeit

Dabei ist $Q_a(o)$ die von den Autoren angegebene Desorptionsenergie der jeweiligen Atome bei reiner Wolframoberfläche. Die Zahlenwerte der dritten bis fünften Spalte wurden von Wahl aus den ausgeglichenen Meßkurven der Autoren bestimmt. Wahl findet, daß zwischen der isokinetischen Temperatur T_{is} und der Desorptionsenergie $Q_a(o)$ eine Korrelation besteht, die in Näherung beschrieben werden kann durch:

$$T_{is}/^oK \approx 400\, Q_a(o)/eV \qquad (5.84)$$

Auch bei der Desorption von fremdbedeckten W-Oberflächen wurden Kompensationseffekte beobachtet: Von verschiedenen Autoren (z.B. von Scheer und Fine [21], [22], Hughes und Levinstein [19], Kaminsky [26]) wurden Verweilzeitbestimmungen für Alkalien bei reiner und vollständig mit Restgas bedeckter W-Oberfläche durchgeführt. In allen Fällen wurden bei reiner Oberfläche für die Desorptionsenergie Q größere, für den praeexponentiellen Faktor τ_o dagegen kleinere Werte gefunden als bei mit Restgas bedeckter Oberfläche. Systematische Untersuchungen der Abhängigkeit der Verweilzeit von einer definierten Frembedeckung der Oberfläche liegen bisher - außer den im Abschnitt 5 dieser Arbeit geschilderten - nicht vor. Zur Zeit werden von Schürle [151] und Müller [46] in unserem Institut ähnliche Messungen mit Kalium bzw. Kalzium an Wolfram bei Variation der Sauerstoffbedeckung durchgeführt. - In diesem Zusammenhang ist auch die Arbeit von Trischka [120] zu nennen: Aus an reinem und mit Restgas bedecktem Wolfram gewonnenen Q_i-τ_{oi}-Daten für Cäsium von Scheer und Fine [21] und für Rubidium von Hughes und Levinstein [19] findet Trischka folgende linearen Zusammenhang zwischen $\lg \tau_{oi}/s$ und Q_i:

$$\lg \tau_{oi}/s = -4{,}2\, Q_i/eV - 3{,}8 \qquad (5.85)$$
$$(T_{is} \approx 1200\ ^oK)$$

Parameter dieses Kompensationseffektes sind sowohl die Restgasbedeckung (o und 1) als auch der Ionisand (Cs und Rb).

Wahl [150] fand kürzlich bei Prüfung aller zur Zeit bekannten Verweilzeitbestimmungen metallischer Adteilchen an reinen Wolframoberflächen, daß zwischen der Desorptionsenergie $Q_a(o)$ der Atome und dem zugehörigen praeexponentiellen Faktor $\tau_{oa}(o)$ eine Beziehung

folgender Form besteht:

$$\lg \tau_{oa}(o)/s = -2{,}16\, Q_a(o)/eV - 5{,}6 \qquad (5.86)$$

$$(T_{is} \approx 2400\ ^{o}K)$$

Parameter dieses Kompensationseffektes ist der Ionisand. Für Indium an Wolfram erwartet man nach Gl. (5.86) mit unserem $Q_a(o) = 3{,}2$ eV für den praeexponentiellen Faktor $\tau_{oa}(o)$ einen Wert von $3 \cdot 10^{-13}$ s anstelle der von uns bestimmten $2 \cdot 10^{-12}$ s.

Der bei Variation der Oberflächenbedeckung Θ (Eigen- oder Fremdbedeckung) auftretende lineare logarithmische Kompensationseffekt der Verweilzeit kann rein formal durch folgende Annahme erklärt werden: Die Änderung $\Delta Q(\Theta) =: Q(o) - Q(\Theta) > o$ der Desorptionsenergie mit Θ sei eine lineare Funktion der Temperatur, τ_o sei dagegen unabhängig von Θ und T. Diese von Trischka [12o] erwähnte Möglichkeit soll von uns erläutert werden: Obige Annahme bedeutet, daß:

$$\tau_o(\Theta) = \tau_o(o) := \tau_o = \text{konst} \qquad \text{und} \qquad (5.87a)$$

$$Q(\Theta,T) = Q(o) - \Delta Q(\Theta,T) \qquad \text{mit} \qquad (5.87b)$$

$$Q(\Theta,T) =: Q_1(\Theta) \cdot (T_{is} - T)/T_{is} \qquad (5.87c)$$

Für Temperaturen $T < T_{is}$ soll $Q(\Theta,T)$ danach bei festem Θ mit fallender Temperatur abnehmen. Durch Einsetzen in die Frenkel-Gleichung erhält man nach Logarithmieren:

$$\lg \tau/s = \left[\lg \tau_o/s + \frac{\lg e}{k T_{is}} Q_1(\Theta) \right] + \frac{\lg e}{kT} (Q(o) - Q_1(\Theta)) \qquad (5.88)$$

Bei Richtigkeit obiger Annahme würde man also aus der $\lg \tau(1/T)$-Auftragung für verschiedene Θ (vergl. Fig. 4.2o und 5.1o) nicht die Größen $Q(\Theta)$ und $\tau_o(\Theta)$, sondern gemäß Gl. (5.88) die Größen:

$$Q(\Theta)_{exp} =: Q(o) - Q_1(\Theta) \qquad \text{und} \qquad (5.89)$$

$$\lg \frac{\tau_o(\Theta)_{exp}}{s} =: \lg \frac{\tau_o}{s} + \frac{\lg e}{k T_{is}} Q_1(\Theta) \qquad (5.9o)$$

bestimmen. Durch Umformung der letzten Gleichung erhalten wir:

$$\lg \frac{\tau_o(\Theta)_{exp}}{s} = \left[\lg \frac{\tau_o}{s} + \frac{\lg e}{k T_{is}} Q(o) \right] - \frac{\lg e}{k T_{is}} Q(\Theta)_{exp} \qquad (5.9oa)$$

Gleichung (5.9oa) stellt aber gerade den experimentell gefundenen

linearen Zusammenhang zwischen $lg(\tau_o(\Theta)_{exp}/s)$ und $Q(\Theta)_{exp}$ dar.

Eine recht anschauliche Deutung des Kompensationseffektes stammt von Moesta [87]; mit ihr ließe sich der von uns für Indium an Wolfram in Abhängigkeit von der Sauerstoffbedeckung beobachtete Kompensationseffekt für Θ_O = o ... o,5 qualitativ deuten. In Anlehnung an z.B. de Boer [152] geht Moesta davon aus, daß der reziproke praeexponentielle Verweilzeitfaktor $1/\tau_o$ mit der Gitterschwingungsfrequenz des Ionisatormetalles zusammenhängt. Solange nun das metallische Adteilchen (bei uns: Indium) an der reinen W-Oberfläche adsorbiert ist, ist $1/\tau_o$ in diesem Bilde gleich der Schwingungsfrequenz, die sich nach der Gittertheorie ergibt, wenn das Grundgitter mit Atomen der Masse des Ionisatormetalles (Wolfram) besetzt ist und die Oberfläche durch die metallischen Adteilchen (Indium) gebildet wird. Ist die Metalloberfläche dagegen mit Teilchen aus dem Restgas (bei uns: Sauerstoffatome) vorbelegt, dann wird nach Moesta der niederfrequente Teil des Spektrums der Oberflächenschwingung angehoben. Im Phononenbild bedeutet das, daß die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das metallische Adteilchen mit einem Phonon zusammenstößt, dessen Energie für die Desorption ausreicht, bei vorbelegter Oberfläche kleiner als bei reiner Oberfläche ist. τ_o sollte danach also mit wachsendem Θ größer werden.

Eine mögliche Deutung für den Kompensationseffekt bei der heterogenen Katalyse bietet nach Cremer [124] die Annahme, daß die betreffende Reaktion gleichzeitig an aktiven Oberflächenzentren verschiedener Aktivierungsenergie E stattfindet. Sie nimmt an, daß die Aktivierungsenergien aller Zentren zwischen den Grenzwerten E_{min} und E_{max} liegen und daß die Verteilung von E über diese Zentren durch eine kontinuierliche Verteilungsfunktion f(E) beschrieben werden kann, die zwischen diesen Grenzwerten mit wachsendem E exponentiell wächst. Für die Wahrscheinlichkeit, daß die gesamte Katalysatoroberfläche eine zwischen E und E + dE liegende Aktivierungsenergie besitzt, soll also gelten:

$$f(E)\,dE = C \cdot \exp(E/a)\,dE \qquad (C,a = \text{Konstanten}) \quad (5.91)$$

Für die Gesamt-Reaktionsrate R gilt dann:

$$R = \int_{E_{min}}^{E_{max}} R(E) \cdot f(E)dE \quad \text{mit } R(E) \text{ aus Gl. (5.82)} \qquad (5.92)$$

Setzt man voraus, daß

$$E_{max} - E_{min} \gg \quad a > kT \quad \text{ist,} \qquad (5.93)$$

dann kann man nach einigen z.T. groben Näherungen zeigen, daß die aus der lg R(1/T)-Geraden experimentell bestimmte Aktivierungsenergie $E_{exp} \approx E_{min}$ ist. In grober Näherung erhält man außerdem zwischen lg (A_{exp}/s^{-1}) und E_{exp} den gesuchten linearen Zusammenhang der Gl. (5.83). Cremer nimmt weiter an, daß E_{min} je nach thermischer Vorbehandlung des Katalysators durch Erzeugung und Vernichtung aktiver Zentren unter Beibehaltung des Verteilungsparameters a verändert wird. Die verschiedenen Annahmen werden nicht näher begründet und erscheinen z.T. recht willkürlich.

Für unsere Verweilzeitexperimente ist der Oberflächenbedeckungsgrad (Vorbelegung der Oberfläche) der Parameter des Kompensationseffektes. Eine konsequente Übertragung obiger Vorstellungen auf unseren Fall ist u.E. nicht möglich. Abgesehen davon scheidet ein Mehrzentrenmodell für die Deutung des Kompensationseffektes bei unseren Verweilzeitbestimmungen aus folgendem Grunde aus: Der von uns bei gepulstem Indium-Atomstrahl erhaltene Adsorptions-Desorptionsverlauf des Ionenstromes läßt sich (Vorauss.: $\Theta_{In} < 0{,}01$) durch je <u>eine</u> Exponentialfunktion darstellen; bei Beteiligung mehrerer Sorten von Adsorptionszentren verschiedener Desorptionsenergie müßte er dagegen aus einer Überlagerung vieler Exponentialfunktionen verschiedener Zeitkonstanten zusammengesetzt sein. Auch die Messungen von Hughes und Levinstein [19], die an W-<u>Ein</u>kristallen durchgeführt wurden, sprechen dagegen: Trotz einheitlicher Oberfläche tritt hier für die Verweilzeit von Rubidium ein Kompensationseffekt mit der Restgasbedeckung als Parameter auf.

Nach der Transition-State-Theorie [90] ist der praeexponentielle Faktor τ_o gegeben durch (vergl. Abschnitt 5.2.1):

$$\tau_o = \frac{h}{kT} \cdot \frac{f_a}{f_*} = \frac{h}{kT} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta S}{k}\right) \qquad (5.94)$$

Dabei sind f_* und f_a die Einteilchenzustandssummen des Übergangs- (aktivierten) und des Adzustandes [1]; ΔS ist die Entropiedifferenz zwischen beiden Zuständen und damit ein Maß für die Differenz der Freiheitsgrade des Teilchens in beiden Zuständen. Bei reiner Oberfläche ist die Desorptionsenergie Q groß, das Adteilchen ist also fest gebunden. Mit wachsendem Θ nimmt die Desorptionsenergie ab, das Adteilchen wird beweglicher, die Zahl seiner Freiheitsgrade wächst. Auf den Übergangszustand, der schon bei reiner Oberfläche mobil sein kann, wird sich die Änderung von Q mit Θ wenig oder gar nicht auswirken, so daß ΔS mit wachsender Bedeckung abnimmt. Daraus folgt, daß sich Q und τ_o mit wachsendem Θ im Sinne eines Kompensationseffektes ändern. Bei quantitativer Betrachtung zeigt sich jedoch, daß sich mit Gl. (5.94) nur τ_o-Werte $\lesssim 10^{-12}...10^{-13}$s erklären lassen: Ist der adsorbierte Zustand bei reiner Oberfläche immobil ($f_a = 1$) oder zumindest wesentlich unbeweglicher als der aktivierte Zustand, dann ist $f_a/f_* \ll 1$. Im Extremfalle - wenn das Teilchen im Übergangszustand völlige, im Adzustand dagegen überhaupt keine Translations- und Rotationsfreiheit besitzt - kann f_a/f_* nach [89] Werte von ca. 10^{-4} annehmen. Mit wachsender Bedeckung wird der Adzustand beweglicher; erreicht er im Extremfalle die gleiche Beweglichkeit wie der aktivierte Zustand, dann ist $f_a/f_* = 1$. Da der Faktor h/kT aus Gl. (5.94) ca. 10^{-13}s beträgt, erhält man demnach für τ_o Werte, die bei reiner Oberfläche von der Größenordnung 10^{-17}s sein und mit wachsender Bedeckung auf ca. 10^{-13}s anwachsen können. Im Experiment findet man dagegen i. allg. τ_o-Werte, die bereits bei reiner Oberfläche ca. 10^{-13}s betragen und bei bedeckter Oberfläche um einige Zehnerpotenzen größer sind. Die Richtung der τ_o-Änderung mit Θ wird durch die Transition-State-Theorie zwar richtig wiedergegeben, nicht jedoch die Zahlenwerte selbst.

---

1) Von der Zustandssumme des Übergangszustandes ist der von der Schwingung senkrecht zur Oberfläche herrührende Term kT/hν abgespalten, von beiden Zustandssummen außerdem die Nullpunktsenergien.

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Chemisorption von Sauerstoff an Wolfram und die Desorptionskinetik von Indiumatomen und -ionen in Abhängigkeit von der Sauerstoffvorbelegung der W-Oberfläche untersucht (T = 900 ... 2800 °K; p_{O_2} = einige 10^{-10} Torr ... einige 10^{-7} Torr).

ΔΦ-Bestimmung: Im Abschnitt 3 wurden zunächst zwei Verfahren zur Bestimmung der durch Adsorption irgendeines Adsorbates hervorgerufenen Austrittsarbeitsänderung $\Delta\Phi$ der Wolframoberfläche beschrieben. Das erste Verfahren beruht auf der Messung der Temperaturabhängigkeit des Ionisierungsgrades eines als Sonde verwendeten "Probemetalles" (bei uns: Indium); es versagt, solange das Adsorptionsgleichgewicht des Ionisanden noch nicht eingestellt ist, außerdem beim Auftreten chemischer Oberflächenreaktionen mit dem Ionisanden. Daher benutzten wir zusätzlich ein - auch in diesen Fällen anwendbares - zweites Verfahren, bei dem $\Delta\Phi$ aus der Änderung der Kontaktspannung zwischen dem Ionisator (W-Band) und einer Referenzelektrode während der Adsorption bestimmt wird. Im Gegensatz zu sonst üblichen Kontaktspannungsverfahren dient hier die Änderung der Kontaktspannung zur trägeroptischen Steuerung der Emission von der Ionisatoroberfläche. Aus der guten Übereinstimmung der nach beiden, voneinander unabhängigen Verfahren im In-Adsorptionsgleichgewicht gewonnenen $\Delta\Phi$-Werte folgt, daß bei der Ionisation von Indium an sauerstoffbedecktem Wolfram keine chemischen Oberflächenreaktionen auftreten: Indium stellt daher eine geeignete Sonde zur Untersuchung der Chemisorption von Sauerstoff an Wolfram dar.

Chemisorption von Sauerstoff an Wolfram: Die Chemisorption von Sauerstoff an Wolfram wurde im Abschnitt 4 untersucht. Aus der bei konstantem p_{O_2} erhaltenen Temperaturunabhängigkeit des zeitlichen Anfangsanstieges $\left[d(\Delta\Phi)/dt\right]_o$ der Austrittsarbeitsänderung (Abschn. 4.3.2.1) folgerten wir, daß der Haftkoeffizient H_o von Sauerstoff an Wolfram unabhängig von der Temperatur ist. Daraus ließen sich zwei wichtige Schlüsse ziehen: 1) Die Chemisorption von Sauerstoff an Wolfram ist ein nichtaktivierter Prozeß. 2) Das von einigen Autoren (z.B. [15]) vorgeschlagene Mehrzentrenmodell der Sauerstoffadsorption an polykristallinem Wolfram ist mit die-

sen Ergebnissen nicht vereinbar. - Aus der zeitlichen Einstellung des Sauerstoffpartialdruckes während der Adsorption bei niedrigen Temperaturen ($T < 1000\ ^oK$) erhielten wir (vergl. Abschn. 4.2.2) für den Haftkoeffizienten bei reiner Oberfläche: $H_o = 0{,}7 \pm 0{,}05$ (Gl. (4.25)), für die maximale Sauerstoffoberflächenkonzentration: $c_M = (1{,}1 \pm 0{,}1) \cdot 10^{15}$ O-Atome/cm^2 (Gl. (4.26)) und für die Bedeckungsabhängigkeit des Haftkoeffizienten: $H(\Theta) = H_o \cdot (1-\Theta)^2$ (Gl. (4.27)). Aus unserem $H(\Theta)$-Ergebnis folgerten wir, daß die Adsorption von Sauerstoff an Wolfram unter Dissoziation der auftreffenden O_2-Moleküle erfolgt. Die zeitliche Einstellung des Sauerstoffbedeckungsgrades Θ ließ sich bei konstantem p_{O_2} und vernachlässigbarer Desorption beschreiben durch Gl. (4.30): $\Theta(t) = 1 - t^*/(t+t^*)$ mit $t^* = 2{,}2 \cdot 10^{-6}$ Torr s $/p_{O_2}$ aus Gl. (4.21a).

Durch Vergleich der bei vernachlässigbarer Desorption erhaltenen $\Delta\Phi(t)$-Kurven mit obigem $\Theta(t)$ konnten wir unsere $\Delta\Phi$-Meßwerte in Bedeckungsgrade Θ umrechnen und die Abhängigkeit des Dipolmomentes μ der adsorbierten Sauerstoffatome von Θ bestimmen (vergl. Abschn. 4.3.2.2).

Aus den für verschiedene p_{O_2} gemessenen $\Delta\Phi(T)$-Gleichgewichtskurven (vergl. Fig. 4.9 von Abschn. 4.3.1.1) ließ sich damit die Verweilzeit der chemisorbierten O-Atome gemäß Gl.(4.36): $\tau = t^* \cdot \Theta/(1-\Theta)^2$ bestimmen. Aus der logarithmischen Auftragung von τ gegen $1/T$ erhielten wir (vergl. Abschn. 4.3.3.1) die Desorptionsenergie Q und den praeexponentiellen Faktor τ_o der Frenkel-Gleichung als Funktionen von Θ: Bei reiner Oberfläche gilt nach Gl. (4.61): $Q(o) = (6{,}05 \pm 0{,}1)$ eV und $\tau_o(o) = 8 \cdot 10^{-(14\pm0{,}2)}$s; mit wachsendem Θ nimmt Q bis auf ca. 3,25 eV bei $\Theta = 1$ ab, τ_o dagegen bis auf ca. $2{,}5 \cdot 10^{-9}$s zu. Für den Zusammenhang zwischen Q und τ_o mit Θ als Parameter erhielten wir einen linearen logarithmischen Kompensationseffekt: $\lg \tau_o/s = -1{,}6\ Q/eV - 3{,}4$ (Gl. (4.64)) mit: $T_{is} = 3150\ ^oK$ und $\tau_{is} = 4 \cdot 10^{-4}$s (Gl. (4.62)).

Unsere c_M-, H_o-, $H(\Theta)$-, $\mu(\Theta)$- und $Q(\Theta)$-Ergebnisse wurden mit Resultaten anderer Autoren und mit Werten aus theoretisch empirischen Modellen verglichen.

Desorptionskinetik von Indium an Wolfram: Neben der Oberflächenionisation von Indium an reinem und sauerstoffbedecktem Wolfram

(vergl. Abschnitt 4.3) wurde im Abschnitt 5 die Desorptionskinetik von Indiumatomen und -ionen von Wolfram in Abhängigkeit von der Sauerstoffvorbelegung Θ_0 der Oberfläche mit Hilfe der Atomstrahl-Pulsmethode untersucht. Unsere Messungen, bei denen - im Gegensatz zu fast allen bisher vorliegenden direkten Verweilzeitbestimmungen metallischer Adteilchen an Metalloberflächen - ein Nicht-Alkalimetall verwendet wurde, erstreckten sich über ein für derartige Untersuchungen recht großes Temperaturintervall (900 ... 2000 °K). Sie stellen insbesondere die ersten Messungen dar, in denen der Einfluß einer definierten Fremdbedeckung (bei uns: Sauerstoff) einer Metalloberfläche auf die Verweilzeit metallischer Adteilchen systematisch untersucht wurde.

Nach Diskussion der Frage, ob man zwischen adsorbierten Ionen und Atomen unterscheiden oder nur von ununterscheidbaren Adteilchen sprechen kann (Abschn. 5.2), wurden im Abschnitt 5.3 die von uns bei der Verweilzeitbestimmung angewandten Meßverfahren (Analyse der Kurvenform des mit einem Schreiber oder Oszillographen registrierten gepulsten Ionenstromsignales, Phasenmessungen mit einem Lock-in-Verstärker) beschrieben und dabei der Einfluß der Laufzeitverteilung der auftreffenden Atome diskutiert.

Aus der gleichzeitigen Messung des Ionisierungsgrades α und der Verweilzeit τ der In-Adteilchen erhielten wir die Desorptionswahrscheinlichkeiten je Zeiteinheit P_i und P_a von Ionen und Atomen (vergl. Abschnitt 5.4.1.2). Aus ihrer Temperaturabhängigkeit wurden die Desorptionsenergien Q_a und Q_i und die praeexponentiellen Faktoren τ_{oa} und τ_{oi} von Indiumatomen und -ionen an Wolfram als Funktionen der Sauerstoffbedeckung Θ_0 der Oberfläche bestimmt (Abschn. 5.4.1.3). Bei reiner Oberfläche erhielten wir (vergl. Gl. (5.55) und (5.59)): $Q_a(o) = (3{,}2 \pm 0{,}1)$ eV und $\tau_{oa}(o) = 2 \cdot 10^{-(12 \pm 0{,}2)}$ s. Unser $Q_a(o)$-Ergebnis wurde im Abschn. 5.4.2.1 mit Werten aus theoretisch-empirischen Modellen verglichen. Mit wachsendem Θ_0 nimmt die Desorptionsenergie Q_a der Indiumatome zunächst bis auf 2,15 eV bei $\Theta_0 \approx 0{,}5$ ab und steigt dann wieder bis auf ca. 2,6 eV bei $\Theta_0 = 1$ an. Q_i fällt monoton mit wachsendem Θ_0 von $Q_i(o) = (4{,}38 \pm 0{,}15)$ eV bei reiner Oberfläche (Gl. (5.57)) bis auf ca. 2,2 eV bei $\Theta_0 = 1$. Für den Zusammenhang zwischen Q_a und τ_{oa} erhielten wir einen linearen logarithmischen Kompensationseffekt mit der Sauerstoffvorbelegung Θ_0

(Fremdbedeckung) als Parameter: $\lg \tau_{oa}/s = -1{,}30\, Q_a/eV - 7{,}55$ (Gl. (5.54)) mit: $T_{is} = 385^{o}K$ und $(\tau_a)_{is} = 3 \cdot 10^{-8}$ s. Die Bedeckungsabhängigkeit des praeexponentiellen Faktors τ_o und das Auftreten eines Kompensationseffektes wurden im Abschnitt 5.4.2.2 diskutiert.

Im Abschnitt 5.4.1.4 berichteten wir über qualitative Ergebnisse bei höheren In-Oberflächenkonzentrationen. Die Verweilzeit kann hier nicht mehr mit den im Abschnitt 5.3 beschriebenen Methoden bestimmt werden, da die Austrittsarbeit der W-Oberfläche mit wachsender In-Oberflächenkonzentration erniedrigt wird. Für das Dipolmoment der In-Adteilchen schätzten wir dabei einen Wert von ca. 1 D ab.

Messung des Sauerstoffpartialdruckes: Der Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} ist für unsere Messungen ein entscheidender Parameter; seine Bestimmung mit einer Alpert-Röhre wird im Anhang 1 ausführlich diskutiert. Durch chemische Reaktionen (C-Oxyd-, W-Oxydbildung, $O_2 \rightarrow 2O$-Umwandlung) kann die Messung von p_{O_2} u.U. erheblich verfälscht werden, da diese Reaktionen auf O_2 bezogene Pumpeffekte darstellen und die Zusammensetzung des Gases verändern können. Von vielen Autoren werden daher die mit einer Alpert-Röhre bestimmten p_{O_2}-Werte prinzipiell angezweifelt. Wir zeigten, daß diese Kritik in manchen Fällen zwar durchaus berechtigt, jedoch nicht allgemein gültig ist. Die in der Literatur besonders hervorgehobene C-Oxyd- und W-Oxydbildung spielen bei unserer Meßanordnung praktisch überhaupt keine Rolle; die aus der meist übersehenen $O_2 \rightarrow 2O$-Umwandlung resultierenden Fehler und das von diesem Prozeß herrührende, auf O_2 bezogene Saugvermögen der Alpert-Röhre wurden von uns experimentell bestimmt.

7. Anhänge (A1, A2, A3)

A1 Zur Bestimmung des Sauerstoffdruckes mit einer Alpert-Röhre

Für die in den Abschnitten 4 und 5 dargestellten Ergebnisse ist der Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} ein entscheidender Parameter. Die Messung von p_{O_2} erfolgte bei uns mit einer Alpert-Röhre vom Typ Edwards IG-3G. Um Fehler zu vermeiden, die durch einen zu kleinen Leitwert zwischen Rezipienten und Röhre auftreten können, wurde ihr Glaskolben bis auf den Sockel abgesprengt und die Röhre als Tauchsystem eingebaut (vergl. Fig. 2.2 von Abschn. 2).

A1.1 Gaskalibrierungsfaktor und chemische Reaktionen an der glühenden Wolfram-Kathode

Der Zusammenhang zwischen dem Druck p eines Gases, dem Elektronenemissionsstrom I^- der Röhre und dem auf den Kollektor gelangenden Ionenstrom I^+ ist gegeben durch:

$$I^+ = E_{Gas} \cdot I^- p \qquad \text{bzw.} \qquad p = \frac{1}{E_{Gas}} \frac{I^+}{I^-} \qquad \text{(A1.1)}$$

Der Proportionalitätsfaktor E_{Gas} wird als Empfindlichkeit der Röhre für das betreffende Gas bezeichnet. In sie geht außer den speziellen Röhreneigenschaften die von der Gasart abhängige Ionisierungswahrscheinlichkeit gegenüber Elektronenstoß ein. Bezieht man die Empfindlichkeit auf Stickstoff und schreibt:

$$E_{Gas} =: E_{N_2} \cdot g_{Gas} \,, \qquad \text{(A1.2)}$$

so steckt das unterschiedliche Ionisierungsverhalten in dem vom Röhrentyp unabhängigen Gaskalibrierungsfaktor g_{Gas} [1].

Für Sauerstoff werden von Wagener und Johnson [153] sowie von Riddiford [154] experimentelle Werte angegeben: $g_{O_2} = 0{,}84$ bzw. 1,14. Aus den Schlierschen Daten [49] der Eichung seines Omegatrons für O_2 und N_2 erhält man $g_{O_2} = 0{,}9$; die Firma Edwards [155] gibt als Richtwert $g_{O_2} \approx 0{,}8$ an. Aus der Arbeit von Otvos und

[1] g_{Gas} ist die auf N_2 bezogene relative Ionisierungswahrscheinlichkeit des Gases bei Elektronenstoß. Es wird hierbei vernachlässigt, daß diese Größe für die verschiedenen Gase nicht den gleichen Gang mit der Elektronenenergie hat.

Stevenson [156], die die Elektronenstoß-Ionisierungsquerschnitte der Elemente berechneten, erhält man unter der Annahme, daß sich der Ionisierungsquerschnitt eines Moleküls additiv aus denen der Atome zusammensetzt: $g_{O_2} \approx 0{,}85$. Nach Dushman [157] gilt schließlich empirisch zwischen g_{Gas} und der Gesamtzahl N_e der Elektronen des Gasmoleküls folgender lineare Zusammenhang [1]:

$$g_{Gas} \approx 4{,}15 \cdot 10^{-2} N_e + 0{,}42 \quad , \qquad (A1.3)$$

woraus speziell für Sauerstoff $g_{O_2} \approx 1{,}07$ folgt. Die g_{O_2}-Angaben streuen also zwischen 0,8 (kleiner als N_2) und 1,14 (größer als N_2). Wir kommen auf diesen Punkt im Anhang 1.7 zurück, wo gezeigt wird, daß aus unseren Messungen $g_{O_2} \approx 0{,}8$ abgeschätzt werden kann.

Die Druckmessung mit einer Ionisationsmanometer-Röhre wird problematisch, wenn das Gas mit dem heißen Wolframdraht chemisch reagiert. Nach Dushman [157] wird die W-Kathode z.B. von Wasserdampf, CO, CO_2 und Halogendämpfen angegriffen; mit Kohlenwasserstoffen reagiert sie unter Karbidbildung (W_2C und WC). In H_2-Atmosphäre entsteht am heißen Wolframdraht atomarer Wasserstoff, der mit der Glaswand der Röhre reagiert und dort CO, H_2O und CH_4 erzeugt [158].

Auch die Messung des Sauerstoffdruckes kann durch chemische Reaktionen mit der glühenden Kathode u.U. erheblich verfälscht werden. Als Fehlerquellen kommen dabei in Betracht:

1. Die Bildung von CO und CO_2 durch Reaktionen des Sauerstoffes mit dem im Wolfram-Draht als Verunreinigung enthaltenen Kohlenstoff.
2. Die Bildung von Wolfram-Oxyden (WO_2 und WO_3).
3. Die Erzeugung von atomarem Sauerstoff durch Dissoziation von O_2.

Da durch diese Reaktionen der O_2-Partialdruck erniedrigt wird, stellen sie auf O_2 bezogene Pumpwirkungen des heißen Wolframdrahtes dar. Durch gleichzeitige Erzeugung anderer Gase wird der Sauerstoff außerdem verunreinigt. Von vielen Autoren werden daher

1) Aus Fig. 5.72 von [157] entnommen; bei Dushman sind E_{Gas} und g_{Gas} nicht auf N_2, sondern auf Argon bezogen.

die mit einer Alpert-Röhre bestimmten Sauerstoffdrücke prinzipiell in Frage gestellt. Diese Kritik ist zwar in manchen Fällen berechtigt [1], sie gilt jedoch nicht allgemein. Wir werden zeigen, daß die in der Literatur als Hauptfehlerquellen betrachteten Punkte 1 und 2 bei unserer Meßanordnung praktisch überhaupt keine Rolle spielen; die aus dem meist nicht berücksichtigten Punkt 3 resultierenden Fehler werden wir experimentell bestimmen.

Alle Untersuchungen der vorliegenden Arbeit wurden an Wolframbändern in Sauerstoffatmosphäre durchgeführt. Da die an der Kathode der Alpert-Röhre sich abspielenden chemischen Reaktionen auch an dem Ionisator auftreten, ist das Studium dieser Effekte für uns besonders wichtig.

A1.2 CO- und CO_2-Bildung

Wie Untersuchungen von Wagener und Marth [159], Schlier [49], Young [160], Becker et al. [12] und Singleton [5] zeigen, entstehen beim Glühen einer Wolfram-Oberfläche in Sauerstoffatmosphäre durch Reaktionen mit den Kohlenstoffverunreinigungen des Wolframs CO und CO_2. Die Zusammensetzung eines ursprünglich nur aus O_2 bestehenden Gases kann dadurch u.U. beträchtlich verändert werden, wie Messungen von Becker et al. [12] an einem mit Kohlenstoff angereicherten Wolframband eindrucksvoll demonstrieren.

Der Kohlenstoffgehalt eines 12 µm dicken Bandes läßt sich jedoch nach diesen Autoren - selbst wenn er anfangs 1 % beträgt - durch 10 ... 50stündiges Glühen bei 2200 °K in einer Sauerstoffatmosphäre von ca. 10^{-6} Torr so reduzieren, daß die CO- und CO_2-Bildung danach praktisch keine Rolle mehr spielt. Alle W-Kathoden unserer Apparatur wurden daher vor den Messungen auf die angege-

1) Das gilt besonders für die Messungen des zeitlichen Druckverlaufes $p_{O_2}(t)$ während der Adsorption von Sauerstoff [11], [101], aus denen der Haftkoeffizient $H(\Theta)$ bestimmt wird (vergl. Abschnitt 4.2). Um die Adsorptionspumpwirkung des W-Bandes möglichst genau bestimmen zu können, arbeitet man bei geringer Sauerstoffnachlieferung mit einem kleinen Pumpensaugvermögen. Bei einer derartigen Meßanordnung kann die Zusammensetzung des Gases durch chemische Reaktionen an der heißen Röhren-Kathode stark verändert werden.

bene Weise ausgeheizt [1].

Der durch die CO- und CO_2-Desorption verursachte Fehler bei der p_{O_2}-Bestimmung wirkt sich in unserer Meßanordnung jedoch bei weitem nicht so stark aus, wie man nach der oben zitierten Arbeit zunächst befürchtet. Das liegt daran, daß wir den Sauerstoffdruck durch ein dynamisches Gleichgewicht bei relativ großem Saugvermögen der Pumpe und entsprechend großer Nachlieferung aus dem Vorratsgefäß aufrecht erhalten; der Sauerstoff wird also laufend erneuert.

Das folgende Beispiel zeigt die Auswirkungen der CO- und CO_2-Bildung auf die O_2-Druckmessung bei den Beckerschen Versuchen, bei denen ein W-Testband mit einem ursprünglichen C-Gehalt von 1 % verwendet wurde. Zum Vergleich ist der Einfluß dieser Effekte auf die O_2-Druckbestimmung in unserer Meßanordnung angegeben, der aufträte, wenn die W-Kathode unserer Alpert-Röhre den gleichen C-Gehalt besitzen würde: Während bei Becker das durch Strömungswiderstände stark gedrosselte Saugvermögen der Pumpe am Orte des Reaktionsgefäßes S_P = o,22 l/s und die Oberfläche des Wolframbandes F_B = 1 cm^2 beträgt, arbeiten wir mit S_P = 9,7 l/s (vergl. Anhang 1.5) und F_R = o,4 cm^2. Rechnen wir bei gleichem p_{O_2} mit den von Becker angegebenen Desorptionsstromdichten $j^{\uparrow}_{CO}$ und $j^{\uparrow}_{CO_2}$, dann ergeben sich also bei uns um einen Faktor 9 • $1o^{-3}$ kleinere Partialdrücke von CO und CO_2.

Tabelle V demonstriert den Unterschied: Die Daten der ersten beiden Zeilen beziehen sich auf ein kaum vorbehandeltes Wolframband, die der 3. Zeile wurden nach 4stündigem Ausheizen bei 22oo °K und $p_{O_2} \approx 1o^{-5}$ Torr erhalten; die CO- und CO_2-Bildung war dadurch etwa um einen Faktor 1o reduziert worden. Durch zusätzliches Glühen wurden dann $j^{\uparrow}_{CO}$ und $j^{\uparrow}_{CO_2}$ nochmal um einen Faktor 1o verkleinert und die Werte der 4. Zeile bestimmt.

---

1) Die als Ionisator benutzten W-Bänder von 25 µm Dicke enthalten nach Angaben der Herstellerfirma, Metallwerke Plansee, nur ca. o,oo2 bis maximal o,oo5 % Kohlenstoff. Der Durchmesser des W-Drahtes unserer Alpert-Röhre beträgt o,2 mm. - Bei einigen Messungen wurde eine Elektronenstoßionenquelle eingesetzt; der Drahtdurchmesser ihrer Elektronenkanone beträgt o,23 mm.

Tabelle V:

	$\frac{T}{^oK}$	$\frac{p_{O_2}}{Torr}$	$S_C/\frac{l}{s}$ bei Becker	uns	$p_{O_2}/\Sigma p$ bei Becker	uns
neues W-Band; C-Gehalt ca 1 %	2250	$1{,}3 \cdot 10^{-6}$	1,45	0,58	7,9%	90,5%
	2200	$2{,}8 \cdot 10^{-6}$	0,78	0,31	14,8%	95 %
nach 4stündigem Ausheizen	2200	$7{,}8 \cdot 10^{-6}$	0,03	0,01	81,5%	99,7%
nach weiterem Ausheizen	2200	$2{,}2 \cdot 10^{-7}$	0,11	0,04	58 %	99,4%

Die in den Spalten 1 und 2 angegebenen Temperaturen und Drucke stellen einige als Beispiele herausgegriffene Arbeitspunkte von Becker dar [1]. In der 3. Spalte ist das aus dem Verhältnis $(\frac{1}{2} j^{\uparrow}_{CO} + j^{\uparrow}_{CO_2})/j_{O_2}$ berechnete, auf O_2 bezogene Saugvermögen S_C des Beckerschen W-Bandes eingetragen. Die analoge Pumpwirkung unserer Alpert-Röhre erhält man daraus durch Multiplikation mit dem Flächenverhältnis 0,4 (Spalte 4). Die Spalten 5 und 6 geben schließlich das aus S_C und S_P resultierende Verhältnis zwischen Sauerstoffpartialdruck und Gesamtdruck für beide Meßanordnungen an. Während im 1. Beispiel (neues W-Band) bei Becker nur 8% des Totaldruckes auf den Sauerstoff entfallen, sind es bei gleichen Bedingungen bei uns gut 90%. Bereits nach 4stündigem Ausheizen einer ursprünglich 1% Kohlenstoff enthaltenden Kathode beträgt ihr durch CO- und CO_2-Bildung verursachtes Saugvermögen bei uns nur noch 0,01 l/s und ist damit $\ll S_P = 9{,}7$ l/s [2].

1) Nach Anhang 1.4 entsprechen nur die T-p_{O_2}-Kombinationen der ersten und letzten Zeile der Tabelle V den Arbeitsbedingungen unserer Alpert-Röhre (vergl. Fig. A1.2); für die p_{O_2}-Werte der Zeilen 2 und 3 stellen sich höhere Kathodentemperaturen ein.

2) Von der dritten zur letzten Zeile verschlechtern sich die Verhältnisse trotz zusätzlichen Ausheizens wieder etwas, da im 4. Beispiel mit einem kleineren p_{O_2} gearbeitet wird. Während die CO- und CO_2-Desorption noch im wesentlichen durch die C-Nachlieferung aus dem W-Band bestimmt wird, ist die auftreffende Sauerstoffstromdichte um einen Faktor 34 kleiner.

Da der Kohlenstoffgehalt unserer Wolfram-Kathoden etwa 5ooo mal kleiner als der für die Daten der Tabelle V zugrunde gelegte ist und alle Kathoden vor den Messungen ca. 5o ... 1oo Stunden lang bei 22oo ... 23oo °K in einer Sauerstoffatmosphäre von $\gtrsim 1o^{-6}$ Torr ausgeheizt wurden, können wir die durch CO- und CO_2-Bildung verursachten Fehler bei der p_{O_2}-Bestimmung völlig vernachlässigen.

A1.3 W-Oxyd-Bildung

Über die Oxydation von Wolframoberflächen bei niedrigen Sauerstoffdrucken liegen von vielen Autoren [1] indirekt und direkt gewonnene Ergebnisse vor. Als Desorptionsprodukte treten vor allem WO_2 und WO_3, außerdem in wesentlich geringeren Mengen die Oxyde WO, $(WO_2)_2$ und $(WO_2)_3$ auf [4], [166]. ε sei der Anteil der auf die Oberfläche treffenden O_2-Moleküle, der in Form von WO_2 und WO_3 desorbiert:

$$\varepsilon = (j^{\uparrow}_{WO_2} + 1{,}5\, j^{\uparrow}_{WO_3}) / j_{O_2} \qquad (A1.4)$$

Von allen Autoren wird übereinstimmend berichtet, daß ε mit wachsender Temperatur anfangs zunimmt, bei einem von p_{O_2} abhängigen Wert T_{max} ein Maximum annimmt, um mit weiter wachsender Temperatur schließlich wieder abzunehmen. Eisinger [1o1] erklärt dieses Verhalten folgendermaßen: Die Desorptionsstromdichten $j^{\uparrow}_{WO_2}$ und $j^{\uparrow}_{WO_3}$ nehmen mit der Desorptionswahrscheinlichkeit der Oxyde und mit der Sauerstoffoberflächenkonzentration zu. Da erstere mit T wächst, letztere jedoch mit wachsendem T abnimmt, muß ε bei einer bestimmten Temperatur ein Maximum annehmen, das sich mit größer werdendem p_{O_2} zu höherem T hin verschiebt. Für die Lage dieses ε-Maximums geben Perkins, Price und Crooks [163] - gestützt auf Daten von [1o1] und [164] sowie auf eigene Ergebnisse - folgende empirische Beziehung an:

$$(p_{O_2})_{max}/\mathrm{Torr} = 2{,}5 \cdot 1o^{7} \cdot \exp\left(-\frac{4{,}5\ \mathrm{eV}}{k\, T_{max}}\right) \quad \text{bzw.} \qquad (A1.5)$$

$$\frac{T_{max}}{1o^{3}\ °K} = \frac{22{,}7}{\lg\left[2{,}5 \cdot 1o^{7}\,\mathrm{Torr}/(p_{O_2})_{max}\right]} \qquad (A1.6)$$

1) Die W-Oxydbildung wurde z.B. untersucht in: [4], [1o1], [161] ... [166].

In Fig. A1.1 haben wir die von verschiedenen Autoren angegebenen p_{O_2}-T-Kombinationen für das Maximum der Oxydbildung zusammengefaßt. Die Gerade stellt die durch Gl. (A1.5) gegebene Beziehung dar, die über den ganzen Druckbereich von $1o^{-8}$... $1o^{-2}$ Torr recht gut erfüllt ist. Die Zahlen neben den Punkten geben die gemessenen Werte von ε_{max} an. Bei einer Streuung zwischen o,8 % und 3,4 % liegt ihr Mittelwert bei ca. 2,5 %.

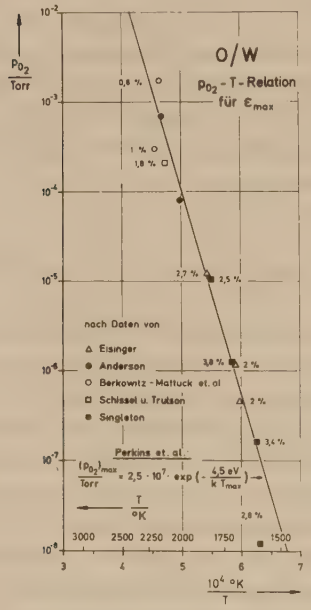


Fig. A1.1:
Zur Oxydation von Wolfram bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken:
Meßpunkte: experimentell gefundene p_{O_2}-T-Kombinationen verschiedener Autoren für das Maximum der Oxydbildung; die nebenstehenden Prozentzahlen geben die zugehörigen ε_{max}-Werte an (siehe Text).
ausgezogene Gerade: empirische p_{O_2}-T-Relation für ε_{max} [163] gemäß Gl. (A1.5)

Hervorgehoben seien die aus der direkten Messung der desorbierenden Oxyde mit einem Massenspektrometer gewonnenen Ergebnisse von Berkowitz-Mattuck et al. [166] und von Schissel und Trulson [4]:

nach [166]: $p_{O_2} = 7,2 \cdot 1o^{-4}$ Torr [1], $T_{max} \approx 22oo$ °K, $\varepsilon_{max} \approx 1$ %

nach [4]: $p_{O_2} = 2,1 \cdot 1o^{-4}$ Torr, $T_{max} \approx 212o$ °K, $\varepsilon_{max} \approx 1,8$ %

In Tabelle VI sind für verschiedene p_{O_2} die Betriebstemperaturen

1) Da für j_{O_2} angegeben wird: $j_{O_2} = 1 \cdot 1o^{17}$ $cm^{-2}s^{-1}$, müßte u.E. $p_{O_2} = 2,8 \cdot 1o^{-4}$ Torr sein.

T_R unserer Alpert-Röhre [1], die nach Gl. (A1.6) berechneten Werte von T_{max} für das Maximum der Oxydbildung und die Differenzen $T_R - T_{max}$ zusammengestellt.

Tabelle VI:

p_{O_2} / Torr	T_R / °K	T_{max} / °K	$T_R - T_{max}$ / °K	$10^2 \varepsilon$ extrapol. nach [166]	$10^2 \varepsilon$ Daten von [4]
$1 \cdot 10^{-4}$	2375	1990	385	0,38	0,95
$1 \cdot 10^{-5}$	2307	1832	475	0,21	0,58
$1 \cdot 10^{-6}$	2240	1695	545	0,12	0,36
$1 \cdot 10^{-7}$	2170	1575	595	0,07	0,24
$1 \cdot 10^{-8}$	2110	1470	640	0,03	0,16
$1 \cdot 10^{-9}$	2080	1385	695	0,01	0,08

Für alle in Betracht kommenden Sauerstoffdrücke ist T_R um einige hundert Grad größer als T_{max}, so daß ε bei uns stets wesentlich kleiner als ε_{max} ist. Die bei den Betriebsbedingungen unserer Röhre sich einstellenden Werte von ε sind in den beiden letzten Spalten der Tabelle VI angegeben; sie wurden mit Hilfe der Differenzen $T_R - T_{max}$ aus den bei anderen Sauerstoffdrücken gemessenen $\varepsilon(T)$-Kurven von [166] und [4] durch Extrapolation bestimmt.

Der Sauerstoffdruck betrug bei unseren Messungen stets weniger als 10^{-6} Torr, so daß wir nach Tabelle VI im Mittel mit einem ε von ca. 0,1 % rechnen können. Nur 0,1 % der auf den Wolframdraht der Alpert-Röhre treffenden O_2-Moleküle desorbiert in Form von Oxyden; bei einer Kathodenoberfläche von 0,4 cm^2 entspricht das einem Saugvermögen von 0,004 l/s. Da das Saugvermögen unserer Diffusionspumpe dagegen 9,7 l/s beträgt, folgt, daß auch der Einfluß der Oxydbildung auf die p_{O_2}-Bestimmung vernachlässigt werden kann.

---

1) Die Temperatur T_R der Alpert-Röhre ist, da der Elektronenemissionsstrom konstant auf 1 mA gehalten wird, die Austrittsarbeit der Kathode sich aber mit p_{O_2} ändert, eine Funktion von p_{O_2}. In Tabelle VI wird auf das in Fig. A1.2 dargestellte Ergebnis unserer $T_R(p_{O_2})$-Messung vorgegriffen.

A1.4 Erzeugung von atomarem Sauerstoff durch Dissoziation von O_2

Wie z.B. in den Arbeiten von Langmuir und Villars [2], Johnson und Vick [3], Schissel und Trulson [4], Singleton [5], Mc. Caroll [1] sowie von Ptushinskii und Chuikov [6]...[8] indirekt und direkt gezeigt und von Ehrlich [9], [1o] thermodynamisch begründet wird, desorbiert Sauerstoff von Wolfram nicht molekular, sondern atomar. Für $T \gtrsim 1800\ ^{o}K$ stellt atomarer Sauerstoff das Hauptdesorptionsprodukt der von einer O_2-Atmosphäre umgebenen Wolframoberfläche dar [4], [5].

Vernachlässigen wir also die CO-, CO_2 und Wolframoxydbildung, dann wird der auf die heiße Kathode treffende molekulare Sauerstoff entweder elastisch reflektiert, oder er desorbiert nach dissoziativer Adsorption in atomarer Form. Sind j_{O_2} die auftreffende O_2-Teilchenstromdichte, $j_O^{\uparrow}$ die Stromdichte der desorbierenden O-Atome und H der von der Bedeckung Θ abhängige Haftkoeffizient, dann gilt im stationären Falle:

$$j_O^{\uparrow} = 2 \cdot H(\Theta) \cdot j_{O_2} \qquad (A1.7)$$

Die von der Wolframoberfläche desorbierenden Sauerstoffatome bleiben, soweit sie nicht von der Diffusionspumpe abgepumpt werden, an den Wandungen der Apparatur haften, wo ein Teil von ihnen wieder zu O_2-Molekülen rekombiniert. Der nichtrekombinierende Anteil reduziert den O_2-Partialdruck, so daß die $O_2 \rightarrow 2O$-Umwandlung an der heißen Kathode eine auf O_2 bezogene Pumpwirkung darstellt. Vernachlässigt man zunächst die Rekombination, dann erhält man als maximales, auf O_2 bezogenes Saugvermögen der Alpert-Röhre [1]:

$$(S_R)_{max} = 11{,}1\ \mathrm{l/s\ cm^2} \cdot F_R\, H(\Theta) \qquad (A1.8)$$

Mit wachsendem p_{O_2} nimmt der Sauerstoffbedeckungsgrad Θ der Kathode zu und der Haftkoeffizient $H(\Theta)$ ab. Nach Gl. (A1.8) wird damit auch $(S_R)_{max}$ kleiner. Andererseits wächst mit zunehmendem

---

1) Das Saugvermögen einer Fläche F_R, an der alle auftreffenden O_2-Moleküle haften bleiben, beträgt $F_R \cdot 11{,}1$ l/s cm^2 (Voraussc.: $T_{Gas} = T_{Wand} = 3oo\ ^{o}K$);
F_R = Oberfläche der Röhrenkathode.

Θ die Austrittsarbeit $\Delta\phi$ der Kathode. Da der Elektronenemissionsstrom konstant gehalten wird, muß ihre Temperatur über den Heizstrom erhöht werden, so daß die durch den p_{O_2}-Anstieg hervorgerufene Θ-Zunahme kleiner ausfällt als bei konstanter Röhrentemperatur.

Für die Bedeckungsabhängigkeit des Haftkoeffizienten von Sauerstoff an Wolfram hatten wir im Abschnitt 4.2 folgendes experimentelle Ergebnis erhalten:

$$H(\Theta) = 0{,}7 \cdot (1 - \Theta)^2 \qquad (A1.9)$$

Kennt man $\Theta(p_{O_2}, T)$, dann läßt sich $(S_R)_{max}$ aus den Gl. (A1.8) und (A1.9) berechnen.

Zu diesem Zwecke wurde zunächst die Temperatur T_R der Wolfram-Kathode der Alpert-Röhre als Funktion von p_{O_2} bestimmt; das Ergebnis unserer Messung [1] ist in Fig. A1.2 dargestellt: Wird p_{O_2} von 10^{-9} Torr auf 10^{-4} Torr erhöht, dann wächst T_R um ca. 300 Grad.

Der konstant gehaltene Elektronenemissionsstrom I^- der Röhre beträgt 1 mA, die Fläche F_R der W-Kathode ca. 0,4 cm^2. Setzen wir Sättigung voraus, dann erhalten wir aus den Elektronenemissionsdaten von Jones und Langmuir [167] für die Temperatur T_o, bei der die Sättigungsstromdichte $j^- = 2{,}5$ mA/cm^2 bei reiner Oberfläche erreicht wird: $T_o = 2065$ °K (Vorauss.: $\phi_W = 4{,}52$ eV). Nach der Richardson-Gleichung gilt:

$$j^- = A\,T^2 \cdot \exp(-\phi/kT) \qquad (A1.10)$$

Bei konstantem j^- erhalten wir aus Gl. (A1.10) für die Austrittsarbeitserhöhung $\Delta\phi$, wenn wir voraussetzen, daß die Richardson-Konstante A nicht von der Sauerstoffbedeckung abhängt:

$$\Delta\phi = \frac{T - T_o}{T_o} \cdot \phi_W + 2\,kT \cdot \ln \frac{T}{T_o} \qquad (A1.11)$$

---

1) Die Ionenquelle wurde dazu ausgebaut und die Alpert-Röhre mit Verlängerungsstücken so auf ihren Trägerflansch montiert, daß sich ihre Kathode in dem jetzt freien Ionenquellengehäuse befand. Die Kathodentemperatur konnte dann durch das Fenster F im Ionenquellenflansch (vergl. Fig. 2.2 vom Abschnitt 2) mit einem Mikropyrometer bestimmt werden.

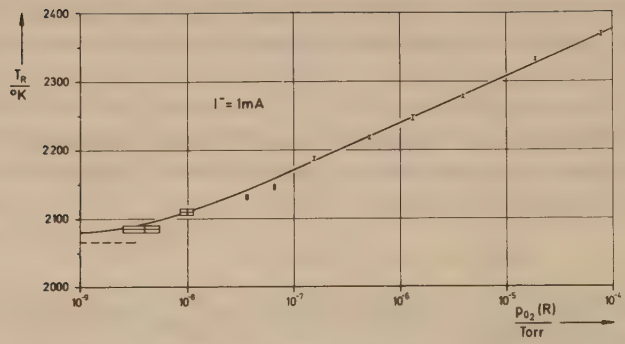


Fig. A1.2: Temperatur T_R der Wolframkathode unserer Alpert-Röhre (Edwards IG-3G) als Funktion des Sauerstoffpartialdruckes p_{O_2}. Elektronenemissionsstrom $I^- = 1$ mA = konstant.

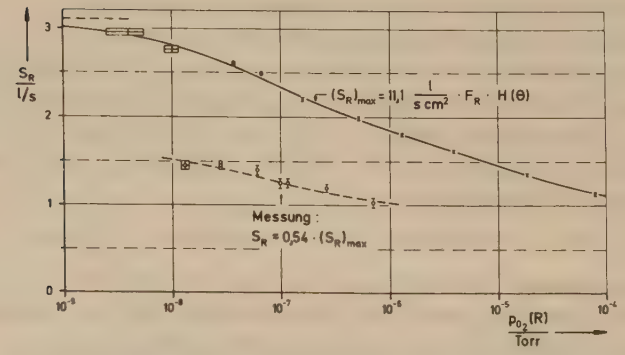


Fig. A1.3: Auf O_2 bezogenes Saugvermögen der W-Kathode unserer Alpert-Röhre als Funktion des Sauerstoffpartialdruckes p_{O_2}.
ausgezogene Kurve: maximales Saugvermögen $(S_R)_{max}$; bei Vernachlässigung der Rekombination der desorbierenden O-Atome aus der $T_R(p_{O_2})$-Messung (Fig. A1.2) berechnet.
gestrichelte Kurve: experimentell bestimmtes Saugvermögen S_R

Nach Abschnitt 4.3 besteht für $\Theta \lesssim 0{,}5$ folgender lineare Zusammenhang zwischen Θ und $\Delta\Phi$:

$$\Theta = \Delta\Phi / 1{,}8 \text{ eV} \qquad \text{(A1.12)}$$

Mit $T_R(p_{O_2})$ aus Fig. A1.2 läßt sich also über die Gl. (A1.11) und (A1.12) der Sauerstoffbedeckungsgrad Θ der Kathode als Funktion von p_{O_2} berechnen. Aus $\Theta(p_{O_2})$ erhalten wir schließlich über die Gl. (A1.9) und (A1.8) das maximale, auf O_2 bezogene Saugvermögen $S_R(p_{O_2})_{max}$ der Röhre, das als ausgezogene Kurve in Fig. A1.3 dargestellt ist. Es beträgt bei 10^{-9} Torr ca. 3 l/s, nimmt mit wachsendem p_{O_2} ab und besitzt bei 10^{-4} Torr einen Wert von ca. 1 l/s. Auf das durch die gestrichelte Kurve der Fig. A1.3 dargestellte, experimentell bestimmte Saugvermögen S_R gehen wir später ein.

Im Gegensatz zu den durch C-Oxyd- und W-Oxydbildung hervorgerufenen Pumpeffekten kann das aus der $O_2 \rightarrow 2O$-Umwandlung resultierende Saugvermögen S_R der Kathode nach Fig. A1.3 nicht mehr gegen das der Diffusionspumpe (S_P = 9,7 l/s) vernachlässigt werden. Dieser Prozeß wird also die p_{O_2}-Bestimmung mit der Alpert-Röhre beeinflussen und muß berücksichtigt werden.

A1.5 Bestimmung des Saugvermögens S_P der Diffusionspumpen

Um das auf O_2 bezogene, wirkliche Saugvermögen S_R der Alpert-Röhre ermitteln zu können, müssen wir zunächst das Saugvermögen S_P der Diffusionspumpen am Orte der Ionenquelle bestimmen.

Dazu wurde aus einem 2 l-Vorratsgefäß des Gaseinlaßsystems über ein Düsenventil (vergl. Fig. 2.2, Abschn. 2) vom Leitwert L Stickstoff eingelassen. Die in dem Vorratsgefäß zwischen 10^{-3} Torr und 1 Torr eingestellten Drücke P_{N_2} wurden mit einem Edwards-Wärmeleitmanometer, das wir gegen ein Mc Leod kalibrierten, gemessen. Den Gleichgewichtsdruck p_{N_2}, der sich nach Öffnen des Düsenventiles in der Ionenquelle einstellte, bestimmten wir mit der Alpert-Röhre, die bei Verwendung von Stickstoff zuverlässig arbeitet. Da $p_{N_2} \ll P_{N_2}$ ist, gilt [1]:

1) Da L und S_P von der Gasart abhängig sind, wurden sie hier mit "N_2" indiziert.

$$P_{N_2} \cdot L_{N_2} = p_{N_2} \cdot (S_p)_{N_2} \qquad (A1.13)$$

Aus der Messung von $p_{N_2}(P_{N_2})$ erhielten wir:

$$p_{N_2} = \frac{L_{N_2}}{(S_p)_{N_2}} \cdot P_{N_2} = 1{,}25 \cdot 10^{-5} \cdot P_{N_2} \qquad (A1.14)$$

Das in diesem Druckbereich konstante Verhältnis zwischen dem Leitwert des Düsenventils und dem Saugvermögen der Diffusionspumpen beträgt also $1{,}25 \cdot 10^{-5}$.

Anschließend wurde bei geschlossenen Pumpenventilen der zeitliche Druckanstieg $\Delta P_{N_2} / \Delta t$ gemessen. Ist V das Volumen der Apparatur, dann gilt:

$$\left[P_{N_2} - p_{N_2}(t) \right] \cdot L_{N_2} \cdot \Delta t = \Delta P_{N_2} \cdot V \qquad (A1.15)$$

Solange $p_{N_2}(t) \ll P_{N_2}$ ist, folgt daraus:

$$L_{N_2} = \frac{\Delta P_{N_2}}{\Delta t} \cdot \frac{V}{P_{N_2}} \qquad (A1.16)$$

Für P_{N_2} zwischen 10^{-3} Torr und 1 Torr erhielten wir als Mittelwert für den Leitwert des Düsenventils bei Stickstoffeinlaß:

$$L_{N_2} = 1{,}30 \cdot 10^{-4} \text{ l/s} \qquad (A1.17)$$

Aus Gl. (A1.14) folgt damit für das Saugvermögen der Diffusionspumpen am Orte der Ionenquelle:

$$(S_p)_{N_2} = 10{,}4 \text{ l/s} \qquad (A1.18)$$

Durch Multiplikation mit der Wurzel aus dem Massenverhältnis erhält man aus Gl. (A1.17) bzw. Gl. (A1.18) die entsprechenden Größen für Sauerstoff:

$$L_{O_2} = 1{,}22 \cdot 10^{-4} \text{ l/s} \qquad (A1.19)$$

$$(S_p)_{O_2} = 9{,}7 \text{ l/s} \qquad (A1.20)$$

Ist $p_{O_2}(o)$ der Sauerstoffdruck in der Ionenquelle bei ausgeschalteter Alpert-Röhre, dann gilt, da das Verhältnis L/S_P von der Gasart unabhängig ist, analog zu Gl. (A1.14) [1]:

$$p_{O_2}(o) = \frac{L_{O_2}}{(S_P)_{O_2}} \cdot P_{O_2} = 1{,}25 \cdot 10^{-5} \cdot P_{O_2} \qquad (A1.21)$$

Nach Gl. (A1.21) ließe sich der Sauerstoffdruck in der Ionenquelle unter Umgehung der Alpert-Röhre aus der Druckmessung im Vorratsgefäß berechnen. Abgesehen davon, daß die P_{O_2}-Einzelmessung mit dem Wärmeleitmanometer recht ungenau ist, setzt man hierbei ein zeitlich konstantes Verhältnis L/S_P voraus. Der Leitwert L änderte sich bei uns jedoch nach jedem Ausheizen der Apparatur. Er wurde dabei meist um einen Faktor ca. 5 kleiner, um im Laufe der folgenden Tage wieder langsam zuzunehmen.

A1.6 Bestimmung der auf O_2 bezogenen Saugvermögen S_K der Elektronenkanone und S_R der Alpert-Röhre

Das auf O_2 bezogene Saugvermögen $S_R(p_{O_2})$ der Alpert-Röhre wurde mit Hilfe einer Elektronenstoßionenquelle bestimmt. Die dabei eingesetzte Elektronenkanone besteht aus einer Wolframdrahtwendel mit einer Oberfläche von ca. 0,5 cm^2; der in den Stoßraum gelangende Anteil des Elektronenemissionsstromes ist auf 0,1 mA stabilisiert. Der Betrieb der Elektronenkanone verursacht jedoch ebenfalls eine auf O_2 bezogene, druckabhängige Pumpwirkung. Wir müssen daher zunächst das Saugvermögen S_K der Kanone bestimmen.

Den Wert von S_K benötigen wir nicht nur hier zur Ermittlung von S_R, sondern vor allem bei der im Abschn. 4.2 beschriebenen Bestimmung des Haftkoeffizienten von Sauerstoff an Wolfram. Da diese bei $p_{O_2} \approx 10^{-7}$ Torr durchgeführt wurde, bestimmten wir S_K bei diesem Druck. Für die Berechnung von S_R spielt die Änderung von S_K mit p_{O_2} kaum eine Rolle, da dort nur die Summe $S_P + S_K$ eingeht und $\Delta S_K << S_P + S_K$ ist.

Nach Schlier [49] mißt man zur Bestimmung von S_K den p_{O_2} propor-

1) Wandprozesse in den Leitungen und Rückdiffusion in der Pumpe sind dabei vernachlässigt.

tionalen Ionenstrom $I^+_{O_2}$ bei konstantem Sauerstoffeinlaß mit offenem und geschlossenem Ventil zur Diffusionspumpe. Da bei uns jedoch $S_P \gg S_K$ ist, steigt der Druck beim Schließen der Ventile um mehr als einen Faktor 1o an. Während der Einstellung des neuen Gleichgewichtes ändert sich daher die Sauerstoffbedeckung der Elektronenkanone und damit auch S_K nicht unerheblich. Um den dadurch entstehenden Fehler - man würde ein über einen größeren Druckbereich gemitteltes S_K erhalten - möglichst klein zu halten, reduzierten wir das Saugvermögen der Pumpe durch Drosseln des Ventils auf 3,8 l/s [1]. Der Sauerstoff-Ionenstrom $I^+_{O_2}$ wurde dann bei gedrosseltem und voll geöffnetem Pumpenventil gemessen. Mit:

$$\frac{p_{O_2}(\text{gedr.})}{p_{O_2}(\text{offen})} = \frac{I^+_{O_2}(\text{gedr.})}{I^+_{O_2}(\text{offen})} = \frac{S_P(\text{offen}) + S_K}{S_P(\text{gedr.}) + S_K} =: K_2 = 2{,}31 \qquad \text{(A1.22)}$$

erhielten wir für das auf O_2 bezogene Saugvermögen der Elektronenkanone bei $p_{O_2} \approx 1o^{-7}$ Torr [2]:

$$S_K = \frac{S_P(\text{offen}) - K_2 \cdot S_P(\text{gedr.})}{K_2 - 1} \approx o{,}7 \text{ l/s} \qquad \text{(A1.23)}$$

Zur Bestimmung von S_R wurde nun der Sauerstoff-Ionenstrom bei festem O_2-Einlaß bei aus- und eingeschalteter Alpert-Röhre gemessen. Ist $p_{O_2}(K)$ der O_2-Partialdruck, wenn nur die Elektronenkanone in Betrieb ist, $p_{O_2}(K+R)$ der O_2-Druck, wenn außerdem auch die Alpert-Röhre eingeschaltet ist, und sind $I^+_{O_2}(K)$ bzw. $I^+_{O_2}(K+R)$ die entsprechenden O_2-Ionenströme, dann gilt:

$$\frac{p_{O_2}(K)}{p_{O_2}(K+R)} = \frac{I^+_{O_2}(K)}{I^+_{O_2}(K+R)} = \frac{S_P + S_K + S_R}{S_P + S_K} \qquad \text{(A1.24)}$$

---

1) Das Saugvermögen der Diffusionspumpe wurde in einem mit N_2-Einlaß durchgeführten Vorversuch durch Drosseln des Ventils reduziert. Bei konstantem N_2-Einlaß ($p_{N_2} \approx 1o^{-7}$ Torr) wurde der Ionenstrom $I^+_{N_2}$ bei offenem und gedrosseltem Ventil gemessen:

$$\frac{p_{N_2}(\text{offen})}{p_{N_2}(\text{gedr.})} = \frac{I^+_{N_2}(\text{offen})}{I^+_{N_2}(\text{gedr.})} =: K_1 = \frac{S_P(\text{gedr.})}{S_P(\text{offen})}$$

Bei der gewählten Ventil-Einstellung erhielten wir $K_1 = o{,}39$, woraus - bezogen auf O_2 - folgt: $S_P(\text{gedr.}) = 3{,}8$ l/s

2) genauer: $p_{O_2}(\text{offen}) = 7 \cdot 1o^{-8}$Torr; $p_{O_2}(\text{gedr.}) = 1{,}6 \cdot 1o^{-7}$ Torr.

Daraus erhält man für S_R:

$$S_R = \left[\frac{I^+_{O_2}(K)}{I^+_{O_2}(K+R)} - 1 \right] \cdot (S_P + S_K) \qquad (A1.25)$$

Das auf O_2 bezogene Saugvermögen S_R der Alpert-Röhre wurde für verschiedene p_{O_2} zwischen 10^{-8} Torr und 10^{-6} Torr bestimmt; das Ergebnis ist als gestrichelte Kurve in Fig. A1.3 (Anhang 1.4) dargestellt. S_R zeigt den erwarteten Gang mit p_{O_2}, erreicht jedoch mit 1 ... 1,5 l/s in diesem Druckbereich bloß ca. 54 % des im Anhang 1.4 ermittelten maximalen Saugvermögens $(S_R)_{max}$ [1]. Aus den Abweichungen schließen wir, daß bei uns ca. die Hälfte der vom Wolframdraht desorbierenden Sauerstoffatome wieder zu O_2 rekombinieren. Wie groß der rekombinierende Anteil des atomaren Sauerstoffes ist, hängt offensichtlich stark von der Art der Materialien der Apparatur ab: Nach Singleton [5], dessen W-Band sich in einer Glasapparatur befindet, wird das Saugvermögen der glühenden W-Kathode durch die Anwesenheit eines Silberbleches erheblich erhöht, da dieses die Rekombination des atomaren Sauerstoffes durch Bildung von Silberoxyd herabsetzt.

A1.7 Druckanzeige der Alpert-Röhre und Sauerstoffpartialdruck

Ist $p_{O_2}(o)$ der O_2-Partialdruck in der Ionenquelle, wenn keine W-Kathoden in Betrieb sind, und $p_{O_2}(R)$ der O_2-Druck bei geheizter Alpert-Röhre, dann gilt:

$$p_{O_2}(o) = \frac{S_P + S_R}{S_P} p_{O_2}(R) \qquad (A1.26)$$

Mit der Alpert-Röhre mißt man jedoch nicht $p_{O_2}(R)$, sondern die Summe der mit den Gaskalibrierungsfaktoren g_{Gas} gewichteten Partialdrücke. Befinden sich im Rezipienten außer O_2 und O keine anderen Gase, dann gilt für den angezeigten "Druck":

1) Auch Schlier [49] beobachtet eine auf O_2 bezogene Pumpwirkung der Alpert-Röhre, wofür er $S_R \approx 1$ l/s angibt. Für sein W-Testband erhält er für T = 2000 ... 2500 °K ein Saugvermögen von ca. 9 l/s cm²; das entspricht einem "Abpumpen" von 80 % der auftreffenden O_2-Moleküle. Im Gegensatz zu Schlier, der annimmt, daß diese Pumpwirkung von der Oxydbildung herrührt, führen wir sie auf die $O_2 \rightarrow 2O$-Umwandlung zurück.

$$p_{Anz.}(R) = g_{O_2} \cdot p_{O_2}(R) + g_O \cdot p_O(R) = g_{O_2} \cdot \left[p_{O_2}(R) + k\, p_O(R)\right] \qquad (A1.27)$$

Dabei wurde $g_O =: k \cdot g_{O_2}$ gesetzt. Wendet man die Dushman-Relation aus Gl. (A1.3) an, dann erhält man: $k \approx o,7$.

Unser Ziel ist, die O_2-Partialdrucke $p_{O_2}(R)$ und $p_{O_2}(o)$ aus der Druckanzeige $p_{Anz.}(R)$ der Alpert-Röhre zu ermitteln. Dazu wiederholten wir die im Anhang 1.5 beschriebenen N_2-Einlaßmessungen am selben Tage [1] mit Sauerstoffeinlaß und bestimmten $p_{Anz.}(R)$ als Funktion des Druckes P_{O_2} im Puffergefäß. Für P_{O_2} zwischen $1o^{-3}$ Torr und 1 Torr erhielten wir in Näherung:

$$p_{Anz.}(R) \approx o,92 \cdot 1o^{-5} \cdot P_{O_2} \qquad (A1.28)$$

Mit Gl. (A1.21) folgt daraus:

$$p_{O_2}(o) \approx \frac{1,25 \cdot 1o^{-5}}{o,92 \cdot 1o^{-5}} \cdot p_{Anz.}(R) = 1,35 \cdot p_{Anz.}(R) \qquad (A1.29)$$

Wegen der Druckabhängigkeit von S_R stellen die Gl. (A1.28) und (A1.29) über den untersuchten Druckbereich gemittelte Näherungsgleichungen dar; das genauere Ergebnis ist in Tabelle VII wiedergegeben:

Tabelle VII:

$p_{Anz.}(R)$/Torr	$1 \cdot 1o^{-8}$	$1 \cdot 1o^{-7}$	$1 \cdot 1o^{-6}$	$1 \cdot 1o^{-5}$
$p_{O_2}(o)$ /Torr	$1,4o \cdot 1o^{-8}$	$1,37 \cdot 1o^{-7}$	$1,33 \cdot 1o^{-6}$	$1,3o \cdot 1o^{-5}$

Über Gl. (A1.26) erhält man mit den Daten der Tabelle VII und S_R aus Fig. A1.3 als für den ganzen Druckbereich gültigen Zusammenhang zwischen $p_{O_2}(R)$ und $p_{Anz.}(R)$:

$$p_{O_2}(R) \approx 1,2 \cdot p_{Anz.}(R) \qquad (A1.3o)$$

Während also $p_{O_2}(o)$ in dem von uns untersuchten Druckbereich ca. 1,4 ... 1,3mal größer als der angezeigte "Druck" ist, ist der bei Betrieb der Alpert-Röhre herrschende O_2-Partialdruck stets ca. 1,2mal größer als der angezeigte.

1) d.h. bei unverändertem Leitwert L des Düsenventils!

An Hand der Gl. (A1.27) wollen wir nun diskutieren, welche Folgerungen sich aus diesen Ergebnissen für den Kalibrierungsfaktor g_{O_2} ergeben. Wir betrachten dazu folgende zwei Grenzfälle:

1) Der atomare Sauerstoff werde nicht an den Wänden adsorbiert: Dieser Grenzfall wird die Verhältnisse sicher nicht richtig beschreiben. Die Rekombination könnte dann ja nur im Volumen stattfinden (Dreierstoß!), womit sich die aus Fig. A1.3 hervorgehenden Unterschiede zwischen S_R und $(S_R)_{max}$ jedoch nicht erklären ließen.

   Berücksichtigt man, daß das Saugvermögen der Diffusionspumpe für O $\sqrt{2}$ mal so groß wie das für O_2 ist, dann erhält man, da im stationären Zustand doppelt so viel O-Atome abgepumpt werden müssen, wie O_2-Moleküle durch die Pumpwirkung S_R der Röhre verlorengehen:

$$p_O(R) = \sqrt{2}\,\frac{S_R}{S_P}\,p_{O_2}(R) \qquad (A1.31)$$

   Daraus ergibt sich ein maximal möglicher $p_O(R)$-Anteil am Gesamtdruck von knapp 2o %. Setzt man Gl. (A1.31) in Gl. (A1.27) ein, dann erhält man mit k =: o,7 (beachte $k \cdot \sqrt{2} \approx 1$) und Gl. (A1.26):

$$p_{Anz.}(R) \approx g_{O_2} \cdot p_{O_2}(o) \qquad (A1.32)$$

   Aus dem Vergleich von Gl. (A1.32) mit Gl. (A1.29) folgt als minimal möglicher Wert von g_{O_2}:

$$(g_{O_2})_{min.} = o,74 \qquad (A1.33)$$

2) Der atomare Sauerstoff werde vollständig an den Wänden adsorbiert: In diesem Falle ist $p_O(R) \approx o$ und Gl. (A1.27) vereinfacht sich zu:

$$p_{Anz.}(R) = g_{O_2} \cdot p_{O_2}(R) \qquad (A1.34)$$

   Durch Vergleich mit Gl. (A1.3o) erhalten wir damit als maximal möglichen Wert von g_{O_2}:

$$(g_{O_2})_{max} = o,83 \qquad (A1.35)$$

Der zwischen diesen beiden Grenzfällen liegende Realfall wird vermutlich näher an dem des 2. Beispieles liegen. Nach Abschätzungen aus Messungen von Mazumdar [168], die an derselben Apparatur mit einem W-Band durchgeführt wurden, beträgt der $p_O(R)$-Anteil am Gesamtdruck bei den Betriebsbedingungen der Alpert-Röhre ca. 5 %, so daß wir erwarten:

$$s_{O_2} \approx 0{,}8 \qquad \text{(A1.36)}$$

Zusammenfassend stellen wir fest: Bei einer Meßanordnung, in der der Sauerstoffdruck durch ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Nachlieferung und Abpumpen aufrecht erhalten wird, sind die bei der p_{O_2}-Bestimmung mit einer Alpert-Röhre durch chemische Pumpwirkungen auftretenden Fehler umso kleiner, je größer das Saugvermögen S_P der benutzten Pumpe ist. Die durch CO-, CO_2- und W-Oxydbildung verursachten Fehler spielen bei uns (S_P = 9,7 l/s) überhaupt keine Rolle. Die durch $O_2 \rightarrow 2O$-Umwandlung hervorgerufene Pumpwirkung der Röhre, für die wir ein Saugvermögen S_R = 1 ... 1,5 l/s bestimmten, muß dagegen berücksichtigt werden.

Abschließend sei noch betont, daß sich unsere Untersuchungen stets auf den stationären Zustand beziehen. Bei Messung der zeitlichen Änderung des Sauerstoffpartialdruckes mit einer Alpert-Röhre können - wie Redhead [107] und Singleton [5] berichten und wir aus eigenen Beobachtungen bestätigen können - erheblich größere Fehler auftreten. Nach Redhead desorbieren vom Röhrengitter durch den Elektronenbeschuß u. a. Sauerstoffionen, die zum Auffängerstrom der Röhre beitragen. Die träge Reaktion der Alpert-Röhre auf O_2-Druckänderungen wird daher [5] auf die zeitliche Änderung der Sauerstoffoberflächenkonzentration des Gitters zurückgeführt.

A2 Korrekturen an der Langmuir-Gleichung

Die Temperaturabhängigkeit des Ionisierungsgrades α (Verhältnis der Teilchenstromdichten j_i und j_a der von der Oberfläche desorbierenden Ionen und Atome) ist nach Abschnitt 3.1 durch die Langmuir-Gleichung gegeben [1]:

$$\alpha_L = \frac{g_i}{g_a} \cdot \exp\left(-\frac{I - \phi}{k\,T}\right) \qquad (A2.1)$$

Nicht enthalten in Gl. (A2.1) sind: Reflexionen am Ionisator, die polykristalline Struktur der Oberfläche, angeregte Zustände von Ionen und Atomen sowie die Einwirkung starker äußerer Felder. Es soll hier diskutiert werden, welche Korrekturen bei Berücksichtigung dieser Faktoren an α anzubringen sind. Auf den Einfluß des äußeren Feldes, der bei den extrem kleinen Feldstärken am Ionisator (ca. 1 V/cm) bei uns keine Rolle spielt, werden wir nicht eingehen.

A2.1 Berücksichtigung von Reflexionen an der Ionisatoroberfläche

Sind j die Teilchenstromdichte und R der Reflexionskoeffizient der auftreffenden Atome ($1 - R := H$ = Haftkoeffizient), dann ist:

$$(1 - R) \cdot j = H\,j := j_{ads} \qquad (A2.2)$$

die Adsorptionsrate (haftenbleibender Anteil von j). Im stationären Zustand gilt:

$$H\,j = j_i + j_a \qquad (A2.3)$$

Die Reflexionskoeffizienten R_i und R_a der desorbierenden Ionen und Atome ergeben sich quantenmechanisch aus der Form des Adsorptionspotentiales, der Höhe der Schwelle und der Energie der Teilchen [2]. Bei reiner Oberfläche ist $R = R_a$; R hängt jedoch außerdem noch von der Bedeckung der Oberfläche ab. Besteht diese nur

1) Zur Erläuterung der Symbole siehe Abschnitt 3.1. Der Index "L" an α dient zur Unterscheidung des Langmuirschen Ionisierungsgrades von den in Gl. (A2.5) bzw. Gl. (A2.6) definierten Größen α und α_{eff}.

2) Vergl. z.B. mit dem analogen Fall der Elektronenreflexion bei der Glühemission [169]. Die Elektronen müssen gegen den Potentialwall der Bildkraft anlaufen. Bei Mittelung über alle Werte der Elektronenenergie erhält man den mittleren Reflexionskoeffizienten $\bar{R}$.

aus dem Ionisanden, dann wird nach dem Langmuir-Postulat jedes auf einen bereits besetzten Platz treffende Teilchen spiegelnd reflektiert; vernachlässigt man die Wanderung der Teilchen über bedeckte Oberflächengebiete zu den freien Plätzen, dann gilt:

$$R = R_a \cdot (1 - \Theta) + \Theta \quad \text{bzw.} \quad H = H_a \cdot (1 - \Theta) \qquad (A2.4)$$

Bezeichnen wir die auf den haftenbleibenden Anteil j_{ads} der auftreffenden Atome bezogenen charakteristischen Ionisierungsgrößen mit α und β, dann gilt nach Copley und Phipps [61], [62]:

$$\alpha =: \frac{j_i}{j_a} = \frac{1 - R_i}{1 - R_a} \cdot \alpha_L \quad ; \quad \beta =: \frac{j_i}{H j} = \frac{\alpha}{1 + \alpha} \qquad (A2.5)$$

Da wir im Experiment j konstant halten und nicht zwischen dem durch Reflexion verlorengehenden Anteil R · j und der Desorptionsstromdichte j_a unterscheiden können, ist es zweckmäßig, auf j bezogene effektive Ionisierungsgrößen α_{eff} und β_{eff} einzuführen (vergl. [5o]):

$$\alpha_{eff} =: \frac{j_i}{j_a + R j} \quad \text{und} \quad \beta_{eff} =: \frac{j_i}{j} = \frac{\alpha_{eff}}{1 + \alpha_{eff}} \qquad (A2.6)$$

Als Zusammenhang zwischen α_{eff}, α und α_L erhalten wir:

$$\alpha_{eff} = \frac{1 - R}{1 + R\alpha} \cdot \alpha = \frac{1 - R}{\frac{1 - R_a}{1 - R_i} + R\alpha_L} \cdot \alpha_L \qquad (A2.7)$$

Die quantenmechanische Reflexion an der Schwelle des Adsorptionspotentiales spielt bei der Oberflächenionisation keine Rolle, da die Potentialänderung auf einer Strecke von mehreren Å erfolgt, die groß ist gegen die de-Broglie-Wellenlänge λ der Teilchen. Zum Vergleich ist λ in Tabelle VIII für Indiumatome für einige Temperaturen T (Energien E) angegeben:

Tabelle VIII: de Broglie-Wellenlänge λ für Indiumatome für einige Temperaturen T (Energien E):

T/°K	6oo	12oo	18oo	24oo	3ooo
E/eV	o,o5	o,1o	o,15	o,2o	o,25
λ/Å	o,12	o,o9	o,o7	o,o6	o,o5

R_a, R_i und R(o) sind daher praktisch gleich o, so daß $\alpha \approx \alpha_L$

ist [1]. Eine Reflexion der auftreffenden Atome nach dem Langmuir-Postulat (vergl. Gl. (A2.4)) können wir bei uns auch ausschließen, da wir nur bei kleinen In-Bedeckungen arbeiten. Übrig bleibt eine eventuell durch die Sauerstoffbedeckung der Oberfläche hervorgerufene Reflexion, wie sie von Datz und Taylor [57] an Platin vermutet wird. Wie wir jedoch an Hand früherer Messungen [5o] zeigen konnten, spielt auch sie für Indium an Wolfram keine Rolle. Bei der Auswertung unserer Ionisierungsgrad-Messungen können wir also Reflexionen an der Ionisatoroberfläche völlig vernachlässigen.

A2.2 Polykristalline Oberfläche und effektive Austrittsarbeit

Die Oberfläche von polykristallinen Wolframbändern besteht aus verschiedenen "Flecken" unterschiedlicher lokaler Austrittsarbeit. Setzt man zunächst unabhängige Ionenemission von den einzelnen Flecken voraus, dann lassen sich alle gleichartigen bei örtlich konstanter Aufdampfungsstromdichte j zusammenfassen. Die Ionisatoroberfläche bestehe aus L verschiedenen Fleckensorten, von denen die l-te mit der lokalen Austrittsarbeit Φ_l den Flächenanteil f_l einnehmen soll ($\sum_1^L f_l = 1$). Da die charakteristischen Ionisierungsgrößen:

$$\alpha_l =: (j_i)_l / (j_a)_l \quad \text{und} \quad \beta_l =: (j_i)_l / j \qquad (A2.8)$$

der Messung nicht zugänglich sind, führen wir "effektive" Ionisierungsgrößen α_{eff} und β_{eff} ein [2], die sich auf die Emission von der Gesamtoberfläche F beziehen:

$$\alpha_{eff} =: \frac{\bar{j}_i}{\bar{j}_a} = \frac{\sum_1^L f_l (j_i)_l}{\sum_1^L f_l (j_a)_l} \qquad (A2.9)$$

---

1) Anders lägen die Verhältnisse dagegen bei einem durch eine senkrechte Stufe dargestellten Potentialverlauf. Ist V_o die Stufenhöhe ($V_o < o$) und E die kinetische Energie der Teilchen, dann erhält man in diesem Falle für den Reflexionskoeffizienten unabhängig von der Teilchenart (Elektronen, Ionen, Atome):

$$R = \left[\frac{(E - V_o)^{1/2} - (E)^{1/2}}{(E - V_o)^{1/2} + (E)^{1/2}} \right]^2$$

Speziell für $V_o =: -2{,}4$ eV folgt daraus: R = o,55 für E = o,o5 eV, R = o,44 für E = o,1o eV und R = o,38 für E = o,15 eV.

2) Die hier eingeführten Größen α_{eff} und β_{eff} haben eine andere Bedeutung als die in Anhang 2.1 definierten.

$$\beta_{eff} =: \frac{\bar{j}_i}{j} = \sum_{\lambda}^{L} f_l \frac{(j_i)_l}{j} = \sum_{\lambda}^{L} f_l \beta_l := \bar{\beta} \qquad (A2.10)$$

$\bar{j}_i$, $\bar{j}_a$ und $\bar{\beta}$ bedeuten dabei die arithmetisch gemittelten Größen.

Während $\beta_{eff} = \bar{\beta}$ ist, gilt für α_{eff} (vergl. [77]):

$$\alpha_{eff} = \frac{\beta_{eff}}{1 - \beta_{eff}} = \left[\frac{1}{\sum_{\lambda}^{L} f_l \beta_l} - 1 \right]^{-1} \qquad (A2.11)$$

$$= \left[\left(\sum_{\lambda}^{L} \frac{f_l}{1 + 1/\alpha_l} \right)^{-1} - 1 \right]^{-1}$$

Da wir unabhängige Emission der einzelnen Flecken vorausgesetzt hatten, gilt für jedes α_l die Langmuir-Gleichung mit $\Phi = \Phi_l$.

Ist $I - (\Phi_l)_{max} \gg kT$, so daß alle $\alpha_l \ll 1$ sind, dann läßt sich Gl. (A2.11) wie folgt vereinfachen [50]:

$$\alpha_{eff} \approx \sum_{\lambda}^{L} f_l \alpha_l = \bar{\alpha} = \sum_{\lambda}^{L} f_l \frac{g_i}{g_a} \cdot \exp\left(- \frac{I - \Phi_l}{kT}\right) \qquad (A2.12)$$

Bei Einführung einer "mittleren Austrittsarbeit" $\bar{\Phi}$:

$$\bar{\Phi} =: \sum_{\lambda}^{L} f_l \cdot \Phi_l \qquad (A2.13)$$

erhalten wir daraus:

$$\alpha_{eff} \approx \left[\sum_{\lambda}^{L} f_l \cdot \exp\left(\frac{\Phi_l - \bar{\Phi}}{kT}\right) \right] \frac{g_i}{g_a} \cdot \exp\left(- \frac{I - \bar{\Phi}}{kT}\right) \qquad (A2.14)$$

$$=: K(T) \cdot \alpha(\bar{\Phi})$$

Der Korrekturterm K(T) in der eckigen Klammer von Gl. (A2.14) enthält Glieder mit positivem und negativem Exponenten, die sich in ihrer Temperaturabhängigkeit z.T. kompensieren. Sind die Abweichungen der Φ_l von $\bar{\Phi}$ klein gegen $I - \bar{\Phi}$, dann kann man K(T) gegen den Langmuirschen Exponentialfaktor für nicht zu große Temperaturintervalle als konstant betrachten. Die Funktion $\lg \alpha_{eff}(1/T)$ läßt sich daher in Näherung durch eine Gerade dar-

stellen. Zur Veranschaulichung sind in Tabelle IX für verschiedene Temperaturen Werte von K(T), $\alpha(\bar{\Phi})$ und α_{eff} für folgendes Beispiel zusammengestellt:

$L = 5$; $f_1 = f_2 = \ldots = f_5 = 0{,}2$; $\Phi_1 = 4{,}4$ eV, $\Phi_2 = 4{,}5$ eV ... $\Phi_5 = 4{,}8$ eV $\longrightarrow$ $\bar{\Phi} = 4{,}6$ eV; $I = 4{,}785$ eV (Indium):

Tabelle IX: Ionisierungsgrad von Indium an einer reinen polykristallinen Modell-Oberfläche mit und ohne Fleckenfeldmittelung [1] als Funktion von T:

T/°K	1000	1250	1500	2000	2500	3000
K(T)	2,96	2,09	1,70	1,37	1,23	1,16
$\alpha(\bar{\Phi})$	$5{,}4.10^{-7}$	$8{,}6.10^{-6}$	$5{,}3.10^{-5}$	$5{,}2.10^{-4}$	$2{,}0.10^{-3}$	$5{,}2.10^{-3}$
α_{eff}	$1{,}6.10^{-6}$	$1{,}8.10^{-5}$	$9\ .10^{-5}$	$7{,}1.10^{-4}$	$2{,}5.10^{-3}$	$6\ .10^{-3}$

Bisher hatten wir vorausgesetzt, daß die Emission jedes "Fleckens" ungestört durch seine Nachbarn erfolgt. Wegen der Austrittsarbeitsunterschiede zwischen den einzelnen Kristallebenen herrschen jedoch zwischen den Flecken Kontaktspannungen. Sie erzeugen ein elektrisches Oberflächenfeld ("Fleckenfeld"), dessen Feldlinien von Orten niedrigerer zu höherer Austrittsarbeit hin verlaufen [74], [82], [170]. Es beschleunigt die von Flecken niedriger Austrittsarbeit emittierten Ionen und verzögert die von Flecken hoher Austrittsarbeit emittierten. Wenn das äußere elektrische Feld nicht ausreicht, um die Feldlinien dieses Fleckenfeldes "aufzubrechen", dann werden die Austrittsarbeitsunterschiede z.T. ausgeglichen. In einem Abstand von der Größenordnung des mittleren Fleckendurchmessers ist das Potential über allen Flecken gleich dem Potential, das im gleichen Abstande über einer homogenen Metalloberfläche mit der Austrittsarbeit $\bar{\Phi}$ herrschen würde [74].

Weiershausen [75], [171] schreibt für das in Gl. (A2.9) definierte α_{eff} unter Einführung einer "effektiven Austrittsarbeit" Φ_{eff} der polykristallinen Oberfläche analog zur Langmuir-Gleichung (3.5):

---

1) α_{eff} ist der Ionisierungsgrad einer polykristallinen Oberfläche bei unabhängiger Emission der einzelnen Flecken. Bei Mittelung durch das "Fleckenfeld" weicht der Ionisierungsgrad - wie noch gezeigt wird - nicht wesentlich von $\alpha(\bar{\Phi})$ ab, so daß man $\alpha(\bar{\Phi})$ und α_{eff} in Tabelle IX in Näherung als Ionisierungsgrade einer polykristallinen Oberfläche mit und ohne Fleckenfeldmittelung betrachten kann.

$$\alpha_{eff} =: \frac{g_i}{g_a} \cdot \exp\left(-\frac{I - \Phi_{eff}}{k\,T}\right) \qquad (A2.15)$$

Mit dieser Definitionsgleichung für Φ_{eff} erhält man bei Voraussetzung unabhängiger Emission von den einzelnen Flecken aus Gl. (A2.12):

$$\Phi_{eff} = k\,T \cdot \ln\left[\sum_{i}^{\mu} f_i \exp\left(\frac{\Phi_i}{k\,T}\right)\right] > \bar{\Phi} \qquad (A2.16)$$

Er zeigt nun, daß wegen der Wirkung des Fleckenfeldes für alle Flecken μ, deren lokale Austrittsarbeit Φ_μ größer als $\bar{\Phi}$ ist, die mittlere Austrittsarbeit $\bar{\Phi}$ und für alle Flecken ν mit $\Phi_\nu < \bar{\Phi}$ die lokale Austrittsarbeit Φ_ν in die Langmuir-Gleichung eingeht[1]. Bei Mittelung durch das Fleckenfeld erhält er daher für die effektive Austrittsarbeit Φ_{eff}:

$$\Phi_{eff} = k\,T \cdot \ln\left[\exp\left(-\frac{\bar{\Phi}}{k\,T}\right) \cdot \sum_{\mu} f_\mu + \sum_{\nu} f_\nu \cdot \exp\left(\frac{\Phi_\nu}{k\,T}\right)\right] \qquad (A2.17)$$

Während bei unabhängiger Emission nach Gl. (A2.16) $\Phi_{eff} > \bar{\Phi}$ ist, gilt bei Wirkung des Fleckenfelde nach Gl. (A2.17): $\Phi_{eff} < \bar{\Phi}$.

Weiershausen [171] berechnet Φ_{eff} für eine polykristalline Oberfläche als Funktion der Temperatur sowohl nach Gl. (A2.16) als auch nach Gl. (A2.17) für 2 Beispiele, die wir hier wiedergeben wollen. Da die Austrittsarbeiten fast aller Kristallflächen des Wolframs (vergl. [1o9], [111], [172]...[175]) zwischen 4,3 eV und 4,7 eV liegen[2], dürfte das Beispiel 1 den wirklichen Verhältnissen wesentlich näher kommen als Beispiel 2, was als extremer Grenzfall aufzufassen ist:

Beispiel 1: $f_1 = f_2 =: o,5$; $\Phi_1 = 4,4$ eV, $\Phi_2 = 4,6$ eV $\longrightarrow \bar{\Phi} = 4,5$ eV

$\Phi_{eff} = \begin{cases} 4,55 \ldots 4,51 \text{ eV bei unabhängiger Emission gemäß Gl.(A2.16)} \\ 4,48 \ldots 4,46 \text{ eV bei Fleckenfeldmittelung gemäß Gl.(A2.17)} \end{cases}$

für T = 1ooo ... 26oo °K

Beispiel 2: $f_1 = f_2 =: o,5$; $\Phi_1 = 4,4$ eV, $\Phi_2 = 6,o$ eV $\longrightarrow \bar{\Phi} = 5,2$ eV

$\Phi_{eff} = \begin{cases} 5,94 \ldots 5,85 \text{ eV bei unabhängiger Emission gemäß Gl.(A2.16)} \\ 5,13 \ldots 5,o4 \text{ eV bei Fleckenfeldmittelung gemäß Gl.(A2.17)} \end{cases}$

für T = 1ooo ... 26oo °K

1) Vorausgesetzt, daß die Fleckendurchmesser $\gtrsim 1o^{-7}$cm sind.- Kommt das Fleckenfeld in die Größenordnung der Bildfelder, dann emittieren auch die Flecken mit $\Phi_\nu < \bar{\Phi}$ gemäß $\bar{\Phi}$, so daß in diesem Falle $\Phi_{eff} = \bar{\Phi}$ ist.

2) Eine Ausnahme bildet die (11o)-Ebene, für die die Angaben zwischen 4,58 eV [173] und 5,99 eV [174] schwanken.

Die Werte von Φ_{eff} nach den Gl. (A2.16) und (A2.17) unterscheiden sich, besonders im Beispiel 2, ganz erheblich. Bei durch das Fleckenfeld beeinflußter Emission ist jedoch Φ_{eff} - selbst im Extremfalle des Beispieles 2 - nur schwach von der Temperatur abhängig und nicht wesentlich kleiner als die arithmetisch gemittelte Austrittsarbeit $\bar{\Phi}$.

Die von uns benutzten, stark gealterten W-Bänder besitzen nach Untersuchungen von Biedermann [51] eine Mosaikstruktur, in der im wesentlichen 3 verschiedene Arten von Kristalliten enthalten sind. Die Fleckendurchmesser betragen 10^{-4}... 10^{-2} cm. Die äußere Feldstärke in der Nähe des W-Bandes, das in dem Anodenkasten abgeschirmt zurückgebettet liegt (vergl. Abschn. 2), beträgt nur ca. 1 V/cm, so daß die Fleckenfelder voll zur Wirkung kommen und Gleichung (A2.17) anwendbar ist.

Die von uns aus der Messung von α_{eff} bestimmte Austrittsarbeit Φ_{eff} ist also praktisch mit der mittleren Austrittsarbeit $\bar{\Phi}$ der polykristallinen Wolframoberfläche identisch.

A2.3 Berücksichtigung angeregter Zustände von Atom und Ion

Besitzen die Atome und Ionen des Ionisanden angeregte Zustände, deren Anregungsenergien vergleichbar mit kT sind, dann ist der Quotient g_i/g_a der statistischen Gewichte nach Morosov [80] durch das Verhältnis G_i/G_a der Zustandssummen zu ersetzen:

$$\frac{G_i}{G_a} =: \frac{g_i + \sum_{n=1}^{\infty} g_i^n \cdot \exp(-\Delta E_i^n/kT)}{g_a + \sum_{n=1}^{\infty} g_a^n \cdot \exp(-\Delta E_a^n/kT)} \qquad \text{(A2.18)}$$

Dabei sind g_i^n und g_a^n die statistischen Gewichte des n-ten angeregten Ionen- bzw. Atomzustandes, ΔE_i^n und ΔE_a^n die (vom Grundzustand aus gemessenen) Anregungsenergien dieser Niveaus.

Wenden wir Gl. (A2.18) auf die Ionisation von Indium [1] an, dann erhalten wir:

1) In-Grundzustand: $^2P_{1/2}$; 1. angeregter Zustand $^2P_{3/2}$ mit ΔE_a^1 = 0,272 eV $\rightarrow g_a = 2$; $g_a^1 = 4$
Die Elektronenkonfiguration des In^+-Grundzustandes stimmt mit der des Cd-Atomgrundzustandes (^1S_o) überein $\rightarrow g_i = 1$

$$\frac{G_i}{G_a} \approx \frac{g_i}{g_a + g_a^1 \cdot \exp(-\Delta E_a^1/kT)} = \frac{1}{2}\left[1 + 2\cdot\exp\left(-\frac{0{,}272\ \text{eV}}{kT}\right)\right]^{-1}$$

$$=: \frac{1}{2} F(T) \qquad \text{(A2.19)}$$

Die Langmuir-Gleichung (3.5) ist also mit dem Korrekturfaktor $F(T) < 1$ zu versehen, der sich allerdings nicht stark auswirkt.

Bei allen in Abschnitt 4.3 dargestellten α -Messungen von Indium an Wolfram wurde der Ionisierungsgrad

$$\alpha_{Gr} =: \alpha / F(T) \qquad \text{(A2.2o)}$$

aufgetragen, der sich bei alleiniger Beteiligung der Grundzustände von Atom und Ion einstellen würde [1]. Da für α_{Gr} wieder die einfache Langmuir-Gleichung (3.5) gilt, kann aus der $\lg \alpha_{Gr}$ ($1/T$) - Auftragung wie bisher die Austrittsarbeit $\bar{\Phi}$ bestimmt werden.

1) Bei 2800 °K ist α_{Gr} ca. 67 %, bei 1000 °K jedoch nur 9 % größer als α .

A3 Teilchenstromdichte des gepulsten Atomstrahles am Ionisator als Funktion der Zeit bei Berücksichtigung der Laufzeitunterschiede der Atome

Nach Abschnitt 5.3 kann die Verweilzeit der Adteilchen bei gepulstem Atomstrahl u. a. aus der Form des Ionenstromsignales $I^+(t)$ bestimmt werden, wenn der zeitliche Verlauf der Teilchenstromdichte $j_I(t)$ der auf den Ionisator treffenden Atome bekannt ist. Für die Fälle rechteck- und trapezförmiger Pulsung wurde der Zusammenhang durch die Gl. (5.35) bzw. (5.37) gegeben; dabei waren die Laufzeitunterschiede der Atome auf der Strecke s zwischen Rotor und Ionisator vernachlässigt worden. Wir wollen jetzt $j_I(t)$ bei Berücksichtigung dieser Laufzeitunterschiede berechnen. Da das Ergebnis nicht in die Auswertung unserer Messungen eingeht, sondern lediglich eine Abschätzung für die untere Grenze der Verweilzeitbestimmung aus der $I^+(t)$-Kurvenform darstellen soll, setzen wir bei der Herleitung der Einfachheit halber ein Rechteck-Strahlprofil (örtlich konstante Teilchenstromdichte) voraus [1].

Im Ofen besitzen die Atome eine Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung. T_0 sei die Ofentemperatur, m die Masse der Atome und $f(v)\,dv$ die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen eine Geschwindigkeit zwischen v und $v + dv$ besitzt. Mit der Abkürzung:

$$\alpha =: (2\,k\,T_0/\,m)^{1/2} \qquad \text{(A3.1)}$$

und der Normierung $\int_0^\infty f(v)\,dv = 1$ gilt:

$$f(v)\,dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{\alpha^3} \cdot \exp\left(-\frac{v^2}{\alpha^2}\right) \cdot v^2 dv \qquad \text{(A3.2)}$$

Da die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Teilchen die Ofenöffnung verläßt, seiner Geschwindigkeit proportional ist, erhält man die Geschwindigkeitsverteilung der Atome des gerichteten Strahles aus

1) Bei unserer Anordnung besitzen die Ofenöffnung und alle strahlbegrenzenden Blenden (Spalt S_1 zwischen der Vakuumkammer des Ofens und der Ionenquelle, Rotorblenden B_1 und B_2, Eintrittsöffnung im Anodenkasten AK) die gleiche Öffnung von 2 x 1,5 mm^2. Der Strahlengang sollte bei richtiger Justierung also parallel sein, so daß obige Voraussetzung bei uns auch zutrifft.

der Maxwell-Verteilung durch Multiplikation mit v und neuer Normierung [176]. Für die Wahrscheinlichkeit g(v) dv, daß ein Teilchen des Strahles eine Geschwindigkeit zwischen v und v + dv besitzt, gilt daher:

$$g(v)\,dv = \frac{2}{\alpha^4} \cdot \exp(-\frac{v^2}{\alpha^2}) \cdot v^3 dv \qquad (A3.3)$$

Während man aus Gl. (A3.2) für die mittlere Geschwindigkeit der Maxwell-Verteilung

$$\bar{v}_{Max} = (8\,k\,T_0/\,\pi\,m)^{1/2} = 2\,\alpha\,\sqrt{\pi} \approx 1{,}13\,\alpha \qquad (A3.4)$$

erhält, folgt aus (A3.3) für die mittlere Geschwindigkeit der Atome des gerichteten Strahles:

$$\bar{v}_{Str} = \frac{3}{2} \cdot (\frac{\pi}{2} \cdot \frac{k\,T_0}{m})^{1/2} = \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \cdot \alpha \approx 1{,}33\,\alpha \qquad (A3.5)$$

t' sei die Zeit, zu der ein bestimmtes Teilchen den Rotor passiert, t_L seine Laufzeit für die Strecke s zwischen Rotor und Ionisator und $t = t' + t_L$ seine Ankunftzeit am Ionisator. Für die Wahrscheinlichkeit $l(t_L)\,dt_L$, daß ein Teilchen die Strecke s innerhalb des Laufzeitintervalles $t_L \ldots t_L + dt_L$ zurücklegt, gilt [1]:

$$l(t_L)\,dt_L = -\,g(s/t_L) \cdot d(s/t_L) = g(s/t_L) \cdot s/t_L^2 \cdot dt_L \qquad (A3.6)$$

Mit der Abkürzung:

$$a =: s/\alpha = s \cdot (m/2kT_0)^{1/2} \quad \text{folgt} \qquad (A3.7)$$

$$l(t_L)\,dt_L = 2a^4 \cdot \exp(-\,a^2/t_L^2) \cdot \frac{dt_L}{t_L^5} \qquad (A3.8)$$

Für die mittlere Laufzeit $\bar{t}_L$ der Atome des Strahles auf der Strecke s erhalten wir aus Gl. (A3.8):

$$\bar{t}_L = \frac{\int_0^\infty t_L\, l(t_L)\,dt_L}{\int_0^\infty l(t_L)\,dt_L} = \frac{\sqrt{\pi}}{2}\,a = \frac{s}{\bar{v}_{Max}} \qquad (A3.9)$$

1) das negative Vorzeichen steht aus Normierungsgründen.

Für $T_0 \approx 800\ ^\circ C$ und s = 13 cm folgt aus den Gl. (A3.7) und A3.9) für Indiumatome:

$$a = 3{,}31 \cdot 10^{-4} s \quad \text{und} \quad \bar{t}_L = 2{,}93 \cdot 10^{-4} s.$$

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein zur Zeit t' den Rotor passierendes Teilchen im Zeitintervall t ... t + dt am Ionisator ankommt, ist identisch mit $1(t_L)\ dt_L = 1(t - t')dt$. Ist F der Strahlquerschnitt [1] und j_R die Teilchenstromdichte der Atome unmittelbar hinter dem Rotor, dann gilt für die Zahl dN(t') der Atome, die im Zeitintervall t'... t' + dt' durch die Rotorblende gelangen:

$$dN(t') = F \cdot j_R(t')\, dt' \qquad \text{(A3.10)}$$

Von diesen gelangen im Zeitintervall t ... t + δt am Ionisator $dN(t') \cdot 1(t-t')\, \delta t$ Atome an, wo sie einen Beitrag $dj_I(t)$ zur Teilchenstromdichte liefern:

$$dj_I(t) = dN(t') \cdot 1(t-t')\delta t \,/\, F \cdot \delta t = j_R(t') \cdot 1(t-t')dt' \qquad \text{(A3.11)}$$

Die gesamte zur Zeit t auf den Ionisator treffende Teilchenstromdichte $j_I(t)$ erhalten wir aus Gl. (A3.11) durch Integration über alle "Startzeiten" t' von $-\infty$ bis zur Zeit t:

$$j_I(t) = \int_{-\infty}^{t} j_R(t') \cdot 1(t-t')\, dt' \qquad \text{(A3.12)}$$

$$= 2a^4 \cdot \int_{-\infty}^{t} j_R(t') \cdot \exp\left[-\frac{a^2}{(t-t')^2}\right] \cdot \frac{dt'}{(t-t')^5}$$

Wir wollen nun $j_I(t)$ für den Idealfall eines rechteckförmig und für den Realfall eines trapezförmig gepulsten Atomstrahles am Rotor berechnen. t_1 sei die Zeit, die die rotierende Sektorscheibe benötigt, um die Blendenöffnung freizugeben bzw. zu versperren, T_p sei die Pulsperiode. Ist die Sektorscheibe gleichmäßig unterteilt, dann ist $T_p/2$ die Zeit, in der der Strahl freigegeben bzw. versperrt ist.

---

1) Wir setzen einen Parallelstrahl mit Rechteck-Strahlprofil voraus.

a) Rechteckförmig gepulster Atomstrahl $j_R(t')$ am Rotor:

Wir betrachten zunächst den Fall rechteckförmiger Pulsung; es gelte also $t_1 \ll T_p/2$. Die Teilchenstromdichte $j_R(t')$ unmittelbar hinter dem Rotor ist dann gegeben durch:

$$j_R(t') = \begin{cases} 0 & \text{für } t' < 0 \\ \bar{j} & \text{für } t' \geq 0 \end{cases} \quad \text{für das Durchlaßintervall} \qquad (A3.13a)$$

bzw. durch:

$$j_R(t') = \begin{cases} \bar{j} & \text{für } t' < 0 \\ 0 & \text{für } t' \geq 0 \end{cases} \quad \text{für das Sperrintervall} \qquad (A3.13b)$$

Durch Einsetzen der Gl. (A3.13a) bzw. (A3.13b) in Gl. (A3.12) erhalten wir nach Integration für die Teilchenstromdichte $j_I(t)$ am Ionisator:

$$\frac{j_I(t)}{\bar{j}} = \begin{cases} \left[1 + (\frac{a}{t})^2\right] \cdot \exp\left[-(\frac{a}{t})^2\right] & \text{für das Durchlaßintervall} \\ 1 - \left[1+(\frac{a}{t})^2\right] \cdot \exp\left[-(\frac{a}{t})^2\right] & \text{für das Sperrintervall} \end{cases} \qquad (A3.14)$$

b) Trapezförmig gepulster Atomstrahl $j_R(t')$ am Rotor:

Im Realfalle ist t_1 nicht gegen $T_p/2$ vernachlässigbar; der zeitliche Verlauf des gepulsten Atomstrahles unmittelbar hinter dem Rotor ist dann gegeben durch:

$$j_R(t') = \begin{cases} 0 & \text{für } t' \leq 0 \\ \bar{j} \cdot t'/t_1 & \text{für } 0 \leq t' \leq t_1 \\ \bar{j} & \text{für } t' \geq t_1 \end{cases} \quad \text{für das Durchlaßintervall} \qquad (A3.15a)$$

bzw. durch:

$$j_R(t') = \begin{cases} \bar{j} & \text{für } t' \leq 0 \\ \bar{j} \cdot (1 - t'/t_1) & \text{für } 0 \leq t' \leq t_1 \\ 0 & \text{für } t' \geq t_1 \end{cases} \quad \text{für das Sperrintervall} \qquad (A3.15b)$$

Durch Einsetzen der Gl. (A3.15a) bzw. (A3.15b) in Gl. (A3.12) erhalten wir am Ionisator für das Durchlaßintervall:

$$\frac{j(t)}{\bar{j}} = \begin{cases} \frac{t}{t_1} \cdot \exp\left[-\left(\frac{a}{t}\right)^2\right] - \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{a}{t_1} \cdot \left[1 - \Phi\left(\frac{a}{t}\right)\right] & \text{für } o \leqslant t \leqslant t_1 \quad \text{(A3.16a)} \\ \frac{t}{t_1} \cdot \exp\left[-\left(\frac{a}{t}\right)^2\right] - \left(\frac{t}{t_1} - 1\right) \cdot \exp\left[-\left(\frac{a}{t-t_1}\right)^2\right] - \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{a}{t_1} \cdot \left[\Phi\left(\frac{a}{t-t_1}\right) - \Phi\left(\frac{a}{t}\right)\right] & \text{für } t \geqslant t_1 \end{cases}$$

bzw. für das Sperrintervall:

$$\frac{j(t)}{\bar{j}} = \begin{cases} 1 - \left\{\frac{t}{t_1} \cdot \exp\left[-\left(\frac{a}{t}\right)^2\right] - \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{a}{t_1} \cdot \left[1 - \Phi\left(\frac{a}{t}\right)\right] \right. & \text{für } o \leqslant t \leqslant t_1 \quad \text{(A3.16b)} \\ 1 - \left\{\frac{t}{t_1} \cdot \exp\left[-\left(\frac{a}{t}\right)^2\right] - \left(\frac{t}{t_1} - 1\right) \cdot \exp\left[-\left(\frac{a}{t-t_1}\right)^2\right] - \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{a}{t} \cdot \left[\Phi\left(\frac{a}{t-t_1}\right) - \Phi\left(\frac{a}{t}\right)\right]\right\} & \text{für } t \geqslant t_1 \end{cases}$$

Dabei ist $\Phi(y)$ die Gaußsche Fehlerfunktion:

$$\Phi(y) \;=:\; \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^y \exp(-x^2)\, dx \qquad \text{(A3.17)}$$

Das Ergebnis (A3.16) bei trapezförmiger Pulsung des Atomstrahles am Rotor ist in den Figuren 5.3 und 5.4 vom Abschnitt 5.3.1 für Pulsfrequenzen von 2oo Hz bzw. 1 kHz dargestellt [1]; die sich daraus ergebende untere Grenze für die Verweilzeitbestimmung aus der Form des gepulsten Ionenstromsignales $I^+(t)$ wird dort diskutiert.

---

1) Anstelle von $j_R(t')$ und $j_I(t)$ werden im Abschnitt 5.3 für die gleichen Größen die Symbole $\hat{j}(t)$ und $j(t)$ benutzt.

8 Literaturverzeichnis

[1] B. Mc. Caroll, J.Chem.Phys. 46, 863 (1967)

[2] I. Langmuir, D. S. Villars, J.Am.Chem.Soc. 53, 486 (1931)

[3] M. C. Johnson, F. A. Vick, Proc.Roy.Soc. A 151, 3o8 (1935)

[4] P. O. Schissel, O. C. Trulson, J.Chem.Phys. 43, 737 (1965)

[5] J. H. Singleton, J.Chem.Phys. 45, 2819 (1966)

[6] Yu. G. Ptushinskii, B. A. Chuikov, Surface Sci. 6, 42 (1967)

[7] Yu. G. Ptushinskii, B. A. Chuikov, Surface Sci. 7, 9o (1967)

[8] N. P. Vasko, Yu. G. Ptushinskii, B. A. Chuikov, Surface Sci. 14, 448 (1969)

[9] G. Ehrlich: Structure and Properties of thin Films, Wiley & Sons, New York 1959

[1o] G. Ehrlich, J.Chem.Phys. 31, 1111 (1959)

[11] J. A. Becker, Solid State Physics 7, 379, Academic Press, New York 1958

[12] J. A. Becker, E. J. Becker, R. G. Brandes, J.Appl.Phys. 32, 411 (1961)

[13] Ya. P. Zingerman, V. A. Ishchuk, Sov.Phys.-Solid State 6, 9o4 (1964)

[14] Ya. P. Zingerman, V. A. Ishchuk, Sov.Phys.-Solid State 8, 728 (1966)

[15] W. Weiershausen, Ann.Physik 15, 15o (1965)

[16] S. V. Starodubtsev, J.exp.theor.Physics (USSR) 19, 215 (1949)

[17] F. Knauer, Z.Physik 125, 278 (1949)

[18] T. H. Bull, H. Marshall, Nature (London) 167, 478 (1951)

[19] F. L. Hughes, H. Levinstein, Phys.Rev. 113, 1o29 (1959)

[2o] F. L. Hughes, Phys.Rev. 113, 1o36 (1959)

[21] M. D. Scheer, J. Fine, J.Chem.Phys. 37, 1o7 (1962)

[22] M. D. Scheer, J. Fine, J.Chem.Phys. 38, 3o7 (1963)

[23] M. D. Scheer, J. Fine, J.Chem.Phys. 39, 1752 (1963)

[24] G. Popp, Ann.Physik 13, 115 (1964)

[25] G. Popp, K. Rissmann, Surface Sci. 5, 31 (1966)

[26] M. Kaminsky, Ann.Physik 18, 53 (1966)

[27] H. Shelton, A. Y. H. Cho, J.Appl.Phys. 37, 3544 (1966)

[28] H. Utsugi, R Gomer, J.Chem.Phys. 37, 17o6 (1962)

[29] H. Utsugi, R. Gomer, J.Chem.Phys. 37, 172o (1962)

[3o] L. W. Swanson, R. W. Strayer, F. M. Charbonnier, Surface Sci. 2, 177 (1964)

[31] L. W. Swanson, R. W. Strayer, L. E. Davis, Surface Sci. 9, 165 (1968)

[32] T. E. Madey, A. A. Petrauskas, E. A. Coomes, J.Chem.Phys. 42, 479 (1965)

[33] J. P. Jones, Proc.Roy.Soc. A 284, 469 (1965)

[34] L. Schmidt, R. Gomer, J.Chem.Phys 42, 3573 (1965)

[35] L. Schmidt, J.Chem.Phys. 46, 3830 (1967)

[36] E. v. Goeler, E. Lüscher, J.Phys.Chem.Solids 24, 1217 (1963)

[37] E. v. Goeler, R. N. Peacock, J.Chem.Phys. 39, 169 (1963)

[38] R. P. Godwin, E. Lüscher, Surface Sci. 3, 42 (1965)

[39] R. C. L. Bosworth, Proc.Roy.Soc. A 162, 32 (1937)

[4o] G. E. Moore, H. W. Allison, J.Chem.Phys 23, 1609 (1955)

[41] Ya. P. Zingerman, V. A. Ishchuk, V. A. Morozovskii, Sov. Phys.-Solid State 2, 2o3o (1961)

[42] Ya. P. Zingerman, V. A. Ishchuk, V. A. Morozovskii, Sov. Phys.-Solid State 3, 76o (1961)

[43] V. M. Gavrilyuk, V. K. Medvedev, Sov.Phys.-Solid State 4, 1737 (1963)

[44] W. Weiershausen, Ann.Physik 15, 252 (1965)

[45] J. R. Werning, Thesis, Univ.of California, Radiation Laboratory, UCRL-8455 (1958)

[46] R. Müller, Private Mitteilung, Phys. Inst. Marburg/Lahn 1969

[47] A. O. Nier, Rev.Sci.Instr. 18, 398 (1947)

[48] W. Espe: Werkstoffkunde der Hochvakuumtechnik I, VEB-Verlag. Berlin 1959

[49] R. E. Schlier, J.Appl.Phys. 29, 1162 (1958)

[5o] H.-W. Waßmuth, Diplomarbeit, Marburg 1963

[51] E. Biedermann, Diplomarbeit, Marburg 1965

[52] I. Langmuir, K. H. Kingdon, Science 57, 58 (1923)

[53] I. Langmuir, K. H. Kingdon, Proc.Roy.Soc. A 1o7, 61 (1925)

[54] J. A. Becker, Phys.Rev. 28, 341 (1926)

[55] I. Langmuir, J. B. Taylor, Phys.Rev. 4o, 463 (1932)

[56] J. B. Taylor, I. Langmuir, Phys.Rev. 44, 423 (1933)

[57] S. Datz, E. H. Taylor, J.Chem.Phys. 25, 389 (1956)

[58] T. H. Killian, Phys.Rev. 27, 578 (1926)

[59] R. C. Evans, Proc.Roy.Soc. A 139, 6o4 (1933)

[6o] P. B. Moon, M. L. E. Oliphant, Proc.Roy.Soc. A 137, 463 (1932)

[61] M. J. Copley, T. E. Phipps, Phys.Rev. 45, 344 (1934)

[62] M. J. Copley, T. E. Phipps, Phys.Rev. 48, 96o (1935)

[63] N. I. Ionov, Sov.Phys.-Techn.Phys. 1, 2134 (1957)

[64] E. Ya. Zandberg, Sov.Phys.-Techn.Phys. 2, 2399 (1958)

[65] L. N. Dobrezow, J.exp.theor.Physics (USSR) 4, 783 (1934)

[66] L. N. Dobrezow, J.exp.theor.Physics (USSR) 6, 552 (1936)

[67] A. M. Romanov, Sov.Phys.-Techn.Phys 2, 1125 (1958)
[68] E. Ya. Zandberg, Sov.Phys.-Techn.Phys. 3, 2233 (1958)
[69] M. G. Inghram, W. A. Chupka, Rev.Sci.Instr. 24, 518 (1953)
[7o] M. N. Saha, Z.Physik 6, 4o (1921)
[71] M. N. Saha, Phil.Mag. 46, 534 (1923)
[72] O. W. Richardson, Phil.Mag. 28, 633 (1914)
[73] S. Dushman, Phys. Rev. 21, 623 (1923)
[74] L. N. Dobrezow: Elektronen- und Ionenemission, VEB Verlag Technik, Berlin 1954
[75] W. Weiershausen, Ann.Physik 15, 3o (1965)
[76] A. M. Romanov, S. V. Starodubtsev, Sov.Phys.-Techn.Phys. 2, 652 (1957)
[77] J. Zemel, J.Chem.Phys. 28, 41o (1958)
[78] E. Ya. Zandberg, N. I. Ionov, Sov.Phys.-Techn.Phys. 3, 2243 (1958)
[79] J. N. Bakulina, N. I. Ionov, Sov.Phys JETP 9, 7o9 (1959)
[8o] G. A. Morosov, J.exp.theor.Phys. (USSR) 17, 1142 (1947)
[81] W. Schottky, Phys.Z.S. 15, 872 (1914)
[82] M. Kaminsky: Atomic and Ionic Impact Phenomena on Metal Surfaces, Springer, Berlin-New York 1965
[83] A. L. Reimann: Thermionic Emission, John Wiley & Sons, New York 1934
[84] J. H. de Boer: Elektronenemission und Adsorptionserscheinungen, Barth-Verlag, Leipzig 1937
[85] H. Mayer: Physik dünner Schichten I, Wissenschaftl. Verlagsgesellschaft, Stuttgart 195o
[86] E. Ya. Zandberg, N. I. Ionov, Sov.Phys-Uspekhi 2, 255 (1959/6o)
[87] H. Moesta: Chemisorption und Ionisation in Metall-Metall-Systemen, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1968
[88] W. Schroen, Z.Physik 176, 237 (1963)
[89] D. O. Hayward, B. M. W. Trapnell: Chemisorption, 2nd ed., Butterworths, London 1964
[9o] S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring: The Theory of Rate Processes, Mc Graw-Hill, New York 1941
[91] J. N. Smith, W. L. Fite, J.Chem.Phys. 37, 898 (1962)
[92] G. Ehrlich, J.PhysChem. 59, 473 (1955)
[93] G. Ehrlich, J.Phys.Chem.Solids 1, 3 (1956)
[94] R. Gomer, J.K. Hulm, J.Am.Chem.Soc. 75, 4114 (1953)
[95] R. Gomer, J.K. Hulm, J.Chem.Phys. 27, 1363 (1957)
[96] I. Frenkel, Z.Physik 26, 117 (1924)
[97] J. L. Morrison, J. K. Roberts, Proc.Roy.Soc. A 173, 13 (1939)

[98] T. H. George, P. M. Stier, J.Chem.Phys. 37, 1935 (1962)
[99] E. W. Müller, Z.Elektrochem. 59, 372 (1955)
[1oo] P. Kisliuk, J.Chem.Phys. 31, 16o5 (1959)
[1o1] J. Eisinger, J.Chem.Phys. 3o, 412 (1959)
[1o2] V. N. Ageev, N. I. Ionov, Sov.Phys.-Techn.Phys. 1o, 1614 (1966)
[1o3] J. K. Roberts, Proc.Roy.Soc. A 152, 464 (1935)
[1o4] R. P. Johnson, Phys. Rev. 54, 459 (1938)
[1o5] Ya. P. Zingerman, V. A. Ishchuk, Sov.Phys.-Solid State 8, 2394 (1967)
[1o6] Yu. G. Ptushinskii, B. A. Chuikov, Sov.Phys.-Solid State 1o, 565 (1968)
[1o7] P. A. Redhead, Vacuum 13, 253 (1963)
[1o8] V. S. Fomenko: Handbook of Thermionic Properties, Plenum Press, New York 1966
[1o9] F. L. Reynolds, J.Chem.Phys. 39, 11o7 (1963)
[11o] R. G. Wilson, J.Appl.Phys. 37, 317o (1966)
[111] A. R. Hutson, Phys.Rev. 98, 889 (1955)
[112] R. Suhrmann, G. Wedler, Z.Angew.Phys. 14, 7o (1962)
[113] A. L. Reimann, Phil.Mag. 2o, 594 (1935)
[114] R. Gomer: Field Emission and Field Ionization, Harward Univ. Press, Cambridge (Massach.) 1961
[115] W. B. Nottingham: Thermionic Emission, Hdb.d.Phys. XXI, Berlin 1956
[116] J. Topping, Proc.Roy.Soc. A 114, 67 (1927)
[117] E. P. Gyftopoulos, J. D. Levine, J.Appl.Phys. 33, 67 (1962)
[118] L. Pauling: Die Natur der chemischen Bindung, Weinheim 1962
[119] J. A. Becker, Ann.N.Y.Acad.Science 58, 723 (1954)
[12o] J. W. Trischka, J.Chem.Phys. 39, 1357 (1963)
[121] F. H. Constable, Proc.Roy.Soc. A 1o8, 355 (1923)
[122] E. Cremer, Z.Elektrochem. 53, 269 (1949)
[123] E. Cremer, Z.physik.Chem. A 144, 231 (1929)
[124] E. Cremer, Adv. in Catalysis 7, 75 (1955)
[125] J. M. Thomas, W. J. Thomas: Heterogeneous Catalysis, London 1967
[126] J. Drowart, P. Goldfinger, Angew.Chem. 79, 589 (1967)
[127] R. C. L. Bosworth, E. K. Rideal, Physica 4, 925 (1937)
[128] D. Brennan, D. O. Hayward, B. M. W. Trapnell, Proc.Roy.Soc. A 256, 81 (196o)
[129] W. Engelmaier, R. E. Stickney, Report on the 26th Annual Conference on Physical Elektronics, MIT, 26o (1966
[13o] W. Engelmaier, R. E. Stickney, Surface Sci. 11, 37o (1968)

[131] W. Greaves, R. E. Stickney, Surface Sci. 11, 395 (1968)
[132] U. S. Nat. Bur. Stand. Circ. No. 5oo, Washington 1952
[133] D. D. Eley, Disc.Faraday Soc. 8, 34 (195o)
[134] D. P. Stevenson, J.Chem.Phys. 23, 2o3 (1955)
[135] I. Higuchi, T. Ree, H. Eyring, J.Am.Chem.Soc. 79, 133o (1957)
[136] R. S. Mulliken, J.Chem.Phys. 2, 782 (1934)
[137] A. N. Nesmeyanov: Vapor Pressure of the Chemical Elements, Elsevier, London 1963
[138] P. B. Moon, M.L.C. Oliphant, Proc.Roy.Soc. A 137, 463 (1932)
[139] R. C. Evans, Proc.Roy.Soc. A 139, 6o4 (1933)
[14o] J. Perel, R. H. Vernon, H. L. Daley, J.Appl.Phys. 36, 2157 (1965)
[141] J. D. Levine, E. P. Gyftopoulos, Surface Sci. 1, 225 (1964)
[142] J. A. Becker, Adv. in Catalysis 7, 135 (1955)
[143] N. S. Rasor, C. Warner III, Atomics Intern. First Summary Report of Basic Research in Thermionic Energy Conversion Processes, Nov. 1961
[144] R. W. Gurney, Phys.Rev. 47, 479 (1935)
[145] I. Higuchi, T. Ree, H. Eyring, J.Am.Chem.Soc. 77, 4969 (1955)
[146] E. Ya. Zandberg, Sov.Phys.-Techn.Phys. 5, 186 (196o)
[147] W. E. Danforth, J.Appl.Phys. 33, 1972 (1962)
[148] J. D. Levine, E. P. Gyftopoulos, Surface Science 1, 171 (1964)
[149] F. L. Hughes, H. Levinstein, R. Kaplan, Phys.Rev. 113, 1o29 (1959)
[15o] G. Wahl, Dissertation, Marburg 1969
[151] W. Schürle, Private Mitteilung, Marburg 1969
[152] J. H. de Boer: The Dynamical Character of Adsorption, Oxford Univ. Press, London 1953
[153] S. Wagener, C. B. Johnson, J.Sci.Instr.28, 278 (1951)
[154] L. Riddiford, J.Sci.Instr. 28, 375 (1951)
[155] Edwards High Vacuum LTD, Crawley, England, Working Instruction DI. 179/1
[156] J. W. Otvos, D. P. Stevenson, J.Am.Chem.Soc. 78, 546 (1956)
[157] S. Dushman, Scientific Foundations of Vacuum Technic 2nd ed., J. Wiley & Sons, New York 1962
[158] T. W. Hickmott, J.Appl.Phys. 31, 128 (196o)
[159] J. S. Wagener, P. T. Marth, J.Appl.Phys. 28, 1o27 (1957)
[16o] J. R. Young, J.Appl.Phys. 3o, 1671 (1959)
[161] E. A. Gulbransen, K. F. Andrew, J.Electrochem.Soc. 1o7, 619 (196o)
[162] R. A. Perkins, D. D. Crooks, J.Metals 13, 49o (1961)
[163] R. A. Perkins, W. L. Price, D. D. Crooks, Lockheed Rept. 6-9o-62-98, Nov. 1962, Sunnyvale, California

[164] H. U. Anderson, U.C.R.L. 10135, April 1962

[165] J. N. Ong, Jr., J.Electrochem.Soc. 109, 284 (1962)

[166] J. B. Berkowitz-Mattuck, A. Büchler, J. L. Engelke, S. N. Goldstein, J.Chem.Phys. 39, 2722 (1963)

[167] H. A. Jones, I. Langmuir, Gen.El.Rev. 30, 310 ... 319, 354 ... 361, 408 ... 412 (1927)

[168] A. K. Mazumdar, Private Mitteilung, Phys. Inst. Marburg 1969

[169] L. Nordheim, Z.Phys. 46, 833 (1927)

[170] M. Kaminsky, Rundberichte 38, 60 (1961)

[171] W. Weiershausen, Dissertation, Marburg 1964

[172] M. H. Nichols, Phys.Rev. 57, 297 (1940)

[173] G. F. Smith, Phys.Rev. 94, 295 (1954)

[174] E. W. Müller, Phys.Rev. 96, 837 (1954) und J.Appl.Phys. 26, 732 (1955)

[175] A. van Oostrom, Phys.Lett. 4, 34 (1963)

[176] N. F. Ramsey, Molecular Beams, Clarendon Press, Oxford 1956

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Walcher, möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit, sein förderndes Interesse während ihrer Durchführung und seine Unterstützung durch klärende Diskussionen danken.

Herrn A. K. Mazumdar, M. Sc., danke ich für die Hilfe bei einem Teil der Messungen.

Die zur Durchführung dieser Arbeit erforderlichen Mittel wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellt, wofür an dieser Stelle ebenfalls gedankt sei.

Lebenslauf

Am 19. Juli 1935 wurde ich, Heinrich Otto Werner Waßmuth, als dritter Sohn des Volksschullehrers Jakob Waßmuth und seiner Ehefrau Liesel, geb. Löffert, in Kassel geboren.

Von 1941 bis 1946 besuchte ich, durch den Krieg bedingt, die Grundschulen in Kassel, Homberg/Efze, Ermschwerd (Kreis Witzenhausen/Werra), Bad Sooden-Allendorf, Wabern (Kreis Fritzlar-Homberg) und Rosenthal (Kreis Frankenberg/Eder). Anschließend wechselte ich auf das Realgymnasium Wesertor in Kassel über, wo ich am 6. März 1956 die Reifeprüfung ablegte.

Im Sommersemester 1956 immatrikulierte ich mich an der Philipps-Universität in Marburg/Lahn für das Fach Physik. Nach bestandener Diplom-Vorprüfung am 4. Mai 1959 begann ich im Sommer 1960 im Physikalischen Institut mit der Anfertigung meiner Diplom-Arbeit. Am 28. Juni 1963 legte ich die Diplom-Hauptprüfung in Physik ab.

Im Anschluß an das Diplom war ich zunächst als wissenschaftliche Hilfskraft, später als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Physikalischen Institut beschäftigt. Nach Konstruktion und Aufbau eines Ultrahochvakuum-Massenspektrometers übernahm ich die vorliegende Arbeit.

Seit 1963 bin ich mit der Diplom-Handelslehrerin Rosemarie Waßmuth, geb. Feisel, verheiratet. Unsere Kinder Jutta und Peter wurden 1964 bzw. 1966 geboren.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

Capeller, Flügge, Gradmann, Hückel, Huster, Kamke, Madelung, Vogt, Walcher und Wolter in Physik,
Dimroth, Kuhn, Mahr, Pfeil und Starke in Chemie, Physikalischer Chemie und Radiochemie und
Eichler, Krafft, Peyerimhoff, A. Schmidt und Schütte in Mathematik.